Beiträge

zur

Kenntnis des vierwertigen Urans

mit krystallographischen Beiträgen von F. Slavík.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät (Section II)

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Heinrich Rossi

aus Hamm i./W.

am 2. Juni 1902.

München 1902.

Druck der Akademischen Buchdruckerei von F. Straub.

Beiträge

zur

Kenntnis des vierwertigen Urans

mit krystallographischen Beiträgen von F. Slavík.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät (Section II)

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

Heinrich Rossi

aus Hamm i./W.

am 2. Juni 1902.

München 1902.

Druck der Akademischen Buchdruckerei von F. Straub.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552320_0117

Meinen lieben Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Professor Dr. A. v. Baeyer für das freundliche Interesse, welches er stets meinen Studien entgegenbrachte, sowie Herrn Privatdozent Dr. Volkmar Kohlschütter, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Das Uran wurde zuerst im Jahre 1789 von Martin Heinrich Klapproth in der Pechblende entdeckt. Er war jedoch, ebenso wie eine Reihe anderer Forscher, wie Buchholz, Richter, Langier, Lecany, Brande, Berzelius, Arfvedsen, welche sich dem Studium des Urans widmeten, der Ansicht, in dem Uranoxydul UrO_2 das neue Element vor sich zu haben. Dieses erhielt man meistens durch Reduktion von Uranoxyduloxyd, U_3O_8, mit Kohle; Arfvedson stellte es durch Reduktion von Uranoxyduloxyd im Wasserstoffstrom als braunes, pyrophorisches Pulver her. Als solches erhielt es auch Berzelius durch Glühen von Uranyloxalat bei Luftabschluss.

Erst 52 Jahre nachher, im Jahre 1841, erkannte Eugen Péligot dasselbe als Oxydul und isolierte dann das metallische Uran. Er erhielt nämlich aus dem vermeintlichen Metall durch Erhitzen mit Kohle im Chlorstrom eine Chlorverbindung neben CO_2 und CO. Das Auftreten dieser beiden Gase bewies den Sauerstoffgehalt des angewandten Stoffes. Aus dem so gewonnenen Uranchlorür erhielt er dann durch Erhitzen mit metallischem Kalium das wahre Uranmetall.

Auf Grund seiner Untersuchungen konnte er zwei Reihen von Salzen aufstellen, von denen die eine sich vom vierwertigen, die andere vom sechswertigen Uran ableitete. Bei letzteren Verbindungen nahm er das zweiwertige Radikal „Uranyl“, UrO_2, an.

Er legte dem Uran das Atomgewicht 120 bei, welches durch eine Reihe von Atomgewichtsbestimmungen auch von anderen Autoren anscheinend bestätigt wurde. Wertheim[1]) berechnete das Atomgewicht aus Uranylnatriumacetat = 119,4, Ebelmen[2]) aus Gewichtszunahme des Uranoxyduls durch Erhitzen im Sauerstoffstrom = 118,86, Péligot[3]) aus Analysen von Uranyloxalat und -sulfat = 120.

Als dann im Jahre 1870 Mendelejeff das periodische System der Elemente aufstellte, sah er sich genötigt, jene Zahl zu verdoppeln, da er auf andere Weise das Uran nicht unterzubringen wusste. Dieses lenkte die Aufmerksamkeit der Chemiker von neuem auf dieses Element, welches dann Gegenstand zahlreicher Untersuchungen wurde. Vor allen waren es die Arbeiten von Clemens Zimmermann[4]), welche die Annahme Mendelejeffs aufs glänzendste bestätigten.

Zunächst bewies eine vorgenommene Atomgewichtsbestimmung die Richtigkeit der Verdoppelung der früher angenommenen Zahl. Zimmermann[5]) ermittelte nämlich als Dampfdichte für Uranobromid nach der Methode von V. Meyer die Zahl 19,46, für Uranochlorid 13,3, woraus sich die Atomgewichte 242,39 und 242,37 ergeben. Ferner bestimmte er die specifische Wärme des metallischen Urans, welches er aus Uranochlorid und metallischem Natrium hergestellt hatte, mit Hülfe des Bunsenschen Eiskalorimeters = 0,02765, was in 6,4 dividiert die Zahl 231,7 ergibt. Er bestätigte also durch diese drei Arbeiten das Atomgewicht 240.

Dieses bringt das Uran an das Ende der Reihe: Chrom, Molybdän und Wolfram, was mit den Eigenschaften des Elementes durchaus im Einklang steht. Insbesondere lässt

---

[1]) Journ. f. pr. Chem. 29. 209.
[2]) Ann. 43. 292.
[3]) Compt. rend. 22. 87. Journ. f. pr. Chem. 38. 152.
[4]) Ann. 213. 285.
[5]) Ann. 216. 1.

sich auch hier die im ganzen periodischen System vorhandene Steigerung oder Verminderung gewisser Eigenschaften, die den Gliedern derselben Vertikalreihe gemeinsam sind, verfolgen.

So haben die vier Elemente Chrom, Molybdän, Wolfram Uran die Reducierbarkeit der höchsten Oxydationsstufe zu mehreren niederen gemeinsam. Doch nimmt sowohl die Leichtigkeit der Reduktion, als auch die Beständigkeit der niederen Oxydationsstufen mit steigendem Atomgewicht ab. Die Reduktion der Chrom-, Molybdän- und Wolfram-Verbindungen lässt sich bis zu $Cr Cl_2$, $Mo Cl_2$, $W Cl_2$ zurückführen, von denen die beiden ersteren noch luftbeständig sind, während das letzte sich an der Luft oxydiert. Die Uranylsalze dagegen lassen sich nur bis zum $Ur Cl_3$ reducieren, welches aber sehr schnell an der Luft zu $Ur Cl_4$ oxydiert wird, und auch dieses geht in wässriger Lösung bald in Uranylsalz über. Während ferner vom Chrom keine vier- und fünfwertigen Salze bekannt sind, kennen wir vom Molybdän die Verbindungen $Mo Cl_4$ und $Mo Cl_5$, vom Wolfram $W Cl_4$ und $W Cl_5$ und vom Uran $Ur Cl_4$ und $Ur Cl_5$, bei denen ebenfalls vom Molybdän bis zum Uran die Beständigkeit stetig abnimmt.

Aus diesen Thatsachen geht hervor, dass, wenn auch die Beständigkeit der Verbindungen dieser vier Elemente sich mit zunehmendem Atomgewichte von den niedrigeren Oxydationsstufen zu den höheren verschiebt, das Uran als Endglied dieser Reihe seinen richtigen Platz im periodischen System erhalten hat. Ausserdem beweisen zahlreiche andere Reaktionen die Zusammengehörigkeit dieser Elemente. Sie zeigen grosse Neigung, mit Phosphorsäure charakteristische Verbindungen einzugehen, von denen die Molybdänverbindung zur gewichtsanalytischen, die Uranylverbindung zur titrimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure dient. Ebenso haben sie alle die Eigenschaft gemeinsam, mit Oxalsäure komplexe Verbindungen einzugehen.

Rosenheim[1]), Haidinger[2]), Hartley[3]) und Lapraik[4]) haben Salze der Alkalien und alkalischen Erden von mehreren komplexen Chromoxalsäuren erhalten, denen sich die analog konstituierten Salze von Molybdänoxalsäuren und Wolframoxalsäuren Rosenheims[5]) anschliessen. Am ausführlichsten sind die Uranyloxalate untersucht worden. Péligot[6]) erhielt das normale Uranyloxalat

$$Ur\,O_2\,(COO)_2$$

und ein Ammoniumsalz einer Säure

$$Ur\,O_2 \begin{matrix} -(COO)_2H \\ -(COO)_2H \end{matrix}$$

von welcher Ebelmen[7]) weitere Salze darstellte.

Vervollständigt wurden diese Untersuchungen von Linau[8]), welche weitere Analogien mit den Molybdän- und Wolframoxalsäure-Verbindungen ergaben.

Durch alle diese Beziehungen, die sich bis in die kleinsten Details verfolgen lassen, ist die Zugehörigkeit des Urans zur sechsten Gruppe des periodischen Systems ausser allen Zweifel gesetzt. Da seine niedere Oxydationsstufe auch jetzt noch wenig charakterisiert ist, unterzog ich dieselbe einer eingehenden Untersuchung.

Man erhält Lösungen von vierwertigen Uransalzen, wenn man Uranylsalze mit nascierendem Wasserstoff behandelt; sie wirken jedoch als starke Reduktionsmittel und halten sich daher nur kurze Zeit. Auch die auf trocknem Wege hergestellten Tetrahalogenide[9]) sind schwer zu handhabende und leicht oxydable Körper.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 11. 175.
[2]) Jahresber. (1849). 120.
[3]) Journ. f. pr. Chem. 47. 305.
[4]) Jahresber. (1873). 140.
[5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 4. 352.
[6]) Ann. 43. 275.
[7]) Ann. 43. 286.
[8]) Diss. Berlin, 1898.
[9]) Aloy, Bull. 1899. 264.

Auf der Suche nach einem beständigeren Ausgangsmaterial für die Darstellung von Uranoverbindungen glaubte ich ein solches gefunden zu haben in dem Niederschlage, den Oxalsäure in Uranosalzlösungen hervorruft.

Bei der näheren Untersuchung desselben hat sich nun zunächst herausgestellt, dass sich das vierwertige Uran in analytischer, wie auch in anderer Hinsicht den vierwertigen seltenen Erdmetallen anschliesst, namentlich dem Thorium. Auf Beziehungen zwischen diesen Elementen hat bereits Hillebrand[1]) aufmerksam gemacht. Er stellte die Isomorphie von Uranosulfat und Thorsulfat fest und zeigte, dass Uranoxydul und Thoroxyd sich isomorph vertreten können.

Die nachfolgenden Untersuchungen erweitern diese Analogien. Es lässt sich nicht nur das vierwertige Uran ebenso wie das Thorium in salzsaurer Lösung mit Oxalsäure fällen und das entstandene Oxalat in Alkali- oder Ammoniumoxalat wieder auflösen, sondern es findet sich bei beiden Elementen eine zusammenhängende Reihe von komplexen Oxalsäureverbindungen in solcher Uebereinstimmung, wie sie kaum bei zwei Elementen, die verschiedenen Gruppen des periodischen Systems angehören, wiederkehrt.

Die Reihe ist daneben theoretisch von Interesse, da die Bildung und Spaltung ihrer Glieder den schrittweisen Verlauf einer Hydrolyse in seltener Vollständigkeit erkennen lässt.

Dazu kommt noch, dass diese Uranoverbindungen vollständig aus dem Rahmen der bisher bekannten fallen, indem sie, selbst in ihren wässerigen Lösungen, an der Luft beständig sind und keine Neigung zeigen, sich in Uranylverbindungen zu verwandeln. Sie bieten daher die Möglichkeit der Beschaffung von Ausgangsmaterial für andere Uranosalze. Ihr Hauptvertreter nämlich, das normale Uranooxalat, lässt sich durch Behandeln mit concentrierter Schwefelsäure in Sulfat überführen.

[1]) Chem. Centralbl. 1892. 1. 554. Zeitschr. f. anorg. Chem. 3. 249.

Ein weiteres praktisches Interesse gewinnen sie dadurch, dass das Uranooxalat in Wasser so gut wie unlöslich ist, sodass sich die Fällung mit Oxalsäure als neue quantitative Bestimmungsmethode des vierwertigen Urans ergeben hat. Da ausserdem in der hydroschwefligen Säure ein bequemes Reduktionsmittel für Uranylsalze gefunden wurde, so lässt sich die neue Bestimmungsmethode auch auf Uranylverbindungen ausdehnen, was in solchen Fällen, wo die Trennung des Urans von anderen Substanzen bisher schwierig oder unmöglich war, von Bedeutung werden kann. Dies ist namentlich der Fall bei Gegenwart von Phosphorsäure, von der die Trennung des Urans in befriedigender Weise bisher noch nicht gelungen war. Es ist also die neue Bestimmungsmethode zugleich Trennungsmethode des Urans von der Phosphorsäure.

Da ersteres nun meistens in Form von Uranylsalz vorliegen wird, ist es nötig, dasselbe zu Uranosalz zu reducieren. Aus diesem Grunde untersuchte ich die bisher bekannten Reduktionsmethoden auf ihre Brauchbarkeit hin. Die gewöhnlichste Methode mit nascierendem Wasserstoff erwies sich in den meisten Fällen als ausreichend, wenn auch die Entfernung des angewendeten Kupfers oder Zinks oft soviel Zeit in Anspruch nimmt, dass das gebildete Uranosalz Gelegenheit hat, sich teilweise wieder zu oxydieren. Dagegen fand ich in der hydroschwefligen Säure, deren Reindarstellung nach der Methode von Bernthsen[1]) keine Schwierigkeiten mehr bietet, ein ganz vorzügliches Reduktionsmittel, welches namentlich bei der neuen quantitativen Bestimmung des Urans wertvoll ist. Diese sowie einige andere neue Reduktionsmethoden sind neben der Untersuchung der bereits bekannten im I. Abschnitt zusammengestellt.

Im II. Abschnitt dieser Arbeit folgen die Untersuchungen über das Uranooxalat und die damit zusammenhängenden

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33. 126.

Verbindungen. Dieses Salz giebt mit Alkali- oder Ammonoxalat Lösungen von auffallenden Eigenschaften. Sie sind nicht nur, abweichend von allen anderen Uranosalzlösungen, vollkommen beständig, sondern zeigen auch ein optisch ganz abweichendes Verhalten. Neben einer höchst interessanten, fluorescenzartigen, anormalen Absorptionserscheinung zeigen sie ein vom gewöhnlichen Uranosalzspectrum verschiedenes Absorptionsspectrum. Als Ursache hierfür stellte sich heraus, dass eine komplexe Säure zu Grunde liegt, welche ich mit dem Namen „Urano-Oxalsäure“ belegt habe. In der genannten Lösung ist das Salz der Ortho-Uranooxalsäure enthalten von der Konstitutionsformel:

$$\left.\begin{array}{l} — \text{OOC} \cdot \text{COO R} \\ — \text{OOC} \cdot \text{COO R} \\ — \text{OOC} \cdot \text{COO R} \\ — \text{OOC} \cdot \text{COO R.} \end{array}\right\} \text{Ur}$$

Durch Hydrolyse entsteht aus dieser Säure folgende Reihe von oxalsäure-ärmeren Verbindungen, als deren Endglied das Uranooxalat anzusehen ist:

1) $\text{Ur}\,(\text{C}_2\,\text{O}_4)_4\,\text{R}_4$
2) $\text{Ur}_2\,(\text{C}_2\,\text{O}_4)_7\,\text{R}_6$
3) $\text{Ur}_2\,(\text{C}_2\,\text{O}_4)_6\,\text{R}_4$
4) $\text{Ur}_2\,(\text{C}_2\,\text{O}_4)_5\,\text{R}_2$
5) $\text{Ur}_2\,\text{O}\,(\text{C}_2\,\text{O}_4)_4\,\text{R}_2$
6) $\text{Ur}\,(\text{C}_2\,\text{O}_4)_2$

Von allen diesen Uranooxalsäuren leiten sich wohlcharakterisierte und schön krystallisierende Salze ab, wobei besonders bemerkenswert ist, dass sowohl vom ersten Gliede aus durch Hydrolyse, wie vom letzten aus durch „Aufrichtung“ der Oxalsäure die ganze Reihe gewonnen werden kann. Dadurch, dass Uranooxalsäurereste auch die Funktion einer Base annehmen und sich mit Säuren verbinden, wird die Reihe noch über das normale Uranooxalat hinaus fortgesetzt.

Im III. Abschnitt habe ich die neue quantitative Bestimmungsmethode des Urans und die Trennungsmethode von der Phosphorsäure ausgearbeitet.

Es folgen dann im IV. Abschnitt mehrere neue, qualitative Reaktionen. Die Fällung des vierwertigen Urans mit Oxalsäure lässt sich nämlich sowohl als Nachweis des Urans, als auch besonders der Oxalsäure anwenden. Besonders charakteristisch aber sind die Erscheinungen bei der Reduktion von Uranylsalz mit hydroschwefliger Säure, so dass dieselbe als empfindlicher Nachweis für letztere dienen kann.

Zum Schluss folgt ein Vorschlag, das Baryumsalz der Orthouranooxalsäure als sehr geeignetes Material für eine genaue Revision des Atomgewichtes von Uran zu verwenden, welche vielleicht mit Rücksicht auf die Arbeiten über radioaktive Substanzen wünschenswert werden könnte.

I. Die Reduktion der Uransäure.

Die älteste und einfachste Methode, Salzlösungen des vierwertigen Urans herzustellen, ist die Reduktion der Uranylsalze mit nascierendem Wasserstoff. Diese geht am glattesten vor sich, wenn man die Lösung des Uranylsalzes mit einer Rolle von Kupferdrahtnetz und verdünnter Salzsäure kocht, bis die gelbe Farbe der Lösung in eine dunkelgrüne übergegangen ist, was je nach der Concentration eine halbe bis eine Stunde dauert. Die Lösung enthält dann neben Uranochlorid noch Kupferchlorür und Kupferchlorid, von denen ersteres zum grössten Teil durch starkes Verdünnen mit Wasser ausgefällt wird, während der gesamte Rest von Kupfersalz mit Schwefelwasserstoff aus der salzsauren Lösung abgeschieden wird. Nachdem vom Kupfersulfid abfiltrirt ist, wird der überschüssige Schwefelwasserstoff durch Kochen verjagt. Bei diesen Operationen, welche immer eine gewisse Zeit in Anspruch nehmen, oxydiert sich aber ein kleiner Teil des Uranochlorids wieder, was man einigermassen verhindern kann, indem man nicht ein einfaches Uranylsalz, wie Nitrat oder Acetat, verwendet, sondern das Doppelsalz Uranylammoniumcarbonat, $UO_2CO_3 \cdot 2(NH_4)_2CO_3$, welches ausserdem den Vorzug hat, dass man es sehr rein erhalten kann. Man stellt es dar, indem man eine Uranylsalzlösung mit gesättigter Ammoniumcarbonatlösung versetzt, bis der zuerst entstandene Niederschlag von Uranylcarbonat wieder in Lösung gegangen ist. War die Flüssigkeit nicht zu verdünnt, so scheidet sich

bald ein krystallinischer, gelber Niederschlag von Uranylammoniumcarbonat ab. Bei der Reduktion dieses Salzes ist neben Uranochlorid noch Ammoniumchlorid in der Lösung vorhanden, dem jenes anscheinend eine grössere Beständigkeit verdankt.

Sehr leicht geht auch die Reduktion mit Zink und Schwefelsäure vor sich, eine Methode, die vorzuziehen ist, wenn es sich nur um Reduktion von Uranylsalz handelt, und das Zink aus der Lösung nicht entfernt zu werden braucht. Zur Darstellung von reinen Uranosalzen dagegen ist die Anwendung von Kupfer geeigneter, weil seine Trennung von Uran viel einfacher ist, als die des Zinks. Sehr schnell lässt sich die Reduktion mit Zink und Salzsäure bewerkstelligen und zwar schon in der Kälte. Bei längerer Einwirkung geht die Reaktion sogar bis zur Bildung von Uransubchlorür, $UrCl_3$, was nach Zimmermann[1]) daran zu erkennen ist, dass die grüne Farbe der Lösung in eine hyacinthrote übergeht. Doch bringt dieses Verhalten keine Störung mit sich, da das äusserst unbeständige Subchlorür beim Stehen an der Luft rasch in das beständigere Chlorür zurückverwandelt wird, was sich sehr schön mit Hülfe der charakteristischen Absorptionsspektren beobachten lässt.

Auch Magnesiummetall lässt sich statt Kupfer und Zink verwenden, doch geht trotz stürmischer Gasentwickelung die Reduktion nur langsam vor sich.

Um jede Oxydation des bereits gebildeten, vierwertigen Urans zu verhindern, versuchte ich die Reduktion bei Gegenwart von Oxalsäure oder direkt durch Erwärmen mit Zink und Oxalsäure vorzunehmen, weil das alsdann sich bildende Uranooxalat direkt als unlöslicher, beständiger Niederschlag ausfällt. Anfangs geht diese Reaktion zwar ganz gut von statten, nach kurzer Zeit jedoch überzieht sich das Zink so

[1]) Ann. 213. 285.

dicht mit fest anhaftendem Uranooxalat, dass keine Einwirkung mehr stattfindet.

Dagegen ermöglicht die Gegenwart von Oxalsäure eine andere Reduktion. Eine solche mit Zink in alkalischer Lösung ist natürlich ausgeschlossen wegen der Unlöslichkeit des Uranoxydes. Infolgedessen ist auch eine Reduktion mit Natriumamalgam unmöglich, weil das entstehende Aetznatron sofort Uranoxyd niederschlägt. Versetzt man aber die zu reducierende Uranylsalzlösung vorher mit Oxalsäure und gibt dann Natriumamalgam zu, so wird das Natriumhydroxyd sofort bei seiner Bildung in Natriumoxalat verwandelt, während das Uranylsalz durch den nascierenden Wasserstoff reduciert wird. Das Natriumoxalat setzt sich nun mit dem Uranochlorid zu Uranooxalat um, dieses fällt aber nicht aus, sondern löst sich im überschüssigen Natriumoxalat zu einem komplexen Salz, über welches später berichtet wird.

So bequem nun diese Methoden mit nascierendem Wasserstoff sind, so haben sie doch den Nachteil gemeinsam, dass Schwermetalle in die Lösung gebracht werden, welche bei der Darstellung von reinen Uranosalzen erst entfernt werden müssen. Dieser Uebelstand wird vermieden bei der Anwendung des reinen hydroschwefligsauren Natriums, dessen Darstellung Bernthsen[1]) gezeigt hat.

Die Reduktion geht sowohl in alkalischer, wie in saurer Lösung vor sich. In alkalischer Lösung bildet sich Uranoxydul, in saurer Lösung entsteht Uranosalz. Auf diese Weise erhält man eine Lösung, welche ausser dem Uranosalz nur noch Alkali enthält. Hinsichtlich ihrer Reduktionswirkung kann man die hydroschweflige Säure gewissermassen als Aufspeicherung, als Accumulator von nascierendem Wasserstoff auffassen, da schematisch die Reaktion einfach als Zerfall in Wasserstoff und schweflige Säure angesehen werden kann:

$$H_2 S_2 O_4 = H_2 + 2 SO_2.$$

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. (1900) 33. 126.

In Wirklichkeit scheint ein komplizierterer Vorgang stattzufinden, da namentlich im Anfang der Reduktion ein starker Geruch nach Schwefelwasserstoff auftritt, der nach einiger Zeit einem solchen von schwefliger Säure Platz macht nach voraufgegangener Schwefelabscheidung. Ueber die Anwendbarkeit zur quantitativen Bestimmung des Urans und zum Nachweis hydroschwefligen Säure wird in einem späteren Abschnitte die Rede sein.

Der praktische Wert dieses ausgezeichneten Reduktionsmittels hat sich besonders gezeigt bei der Aufarbeitung einer grossen Menge von Uranrückständen. Dieselben enthielten neben Schwermetallen und verschiedenen Säuren hauptsächlich Alkalien und Erdalkalien. Gerade die Trennung von diesen ist bei grösseren Mengen sehr unangenehm, wenn man genötigt ist, mit Schwefelammonium zu arbeiten. Die Rückstände wurden durch Eindampfen mit Salzsäure concentriert, eventuell filtriert und zur Entfernung von Metallen mit Schwefelwasserstoff behandelt. Zum Filtrat giebt man eine concentrierte Lösung von Natriumhydrosulfit und fällt aus der dunkelgrünen Lösung das vierwertige Uran mit Oxalsäure. Das entstandene Uranooxalat, welches sich gut absaugen und auswaschen lässt, kann man zur Reinigung nochmals in Ammiumoxalat lösen und mit Salzsäure fällen. Es lässt sich jetzt direkt als Ausgangsmaterial für Uranosalze verwenden, oder durch Glühen in Uranoxyduloxyd verwandeln, woraus Uranylsalze gewonnen werden können.

Die Reduktion des Urans durch Schwefelwasserstoff hat Kohlschütter[1]) untersucht. Er stellte fest, dass nicht nur in alkalischer Lösung, also durch Schwefelammonium, das Uranylsalz über Uranylsulfid in Uranoxydul verwandelt wird (Zimmermann[2])), sondern auch in neutraler und selbst schwach saurer Lösung. Löst man ein Uranylsalz in Wasser, so reagirt die

[1]) Ann. 314. 311.
[2]) loc. cit.

Lösung infolge hydrolytischer Spaltung sauer. Aus einer solchen Lösung von Uranylacetat, der man sogar noch etwas freie Essigsäure zusetzen darf, lässt sich teilweise das Uran mit Schwefelwasserstoff ausfällen und also auch reducieren. Dagegen wird eine Lösung von Uranylnitrat oder -sulfat nicht angegriffen.

Ganz ohne Einwirkung ist schweflige Säure. Dieselbe bildet nach Kohlschütter[1]) vielmehr sehr beständige, meist unlösliche Uranylverbindungen, zum Teil komplexer Natur. Auch hier zeigt sich eine regelmässige Aenderung innerhalb der Gruppe. Chrom wird in saurer und alkalischer Lösung leicht reduciert, Molybdän in saurer, während in alkalischer gut charakterisierte Verbindungen entstehen; Uran wird weder in saurer, noch in alkalischer Lösung reduciert.

Auch Hydroxylamin ist nicht imstande, Uranylsalze zu reducieren, da dasselbe ebenfalls mit Uransäure beständige Verbindungen bildet, über die K. A. Hofmann und Kohlschütter[2]) berichtet haben.

Den gleichen negativen Erfolg hatte ich mit Formaldehyd. Selbst nach längerem Kochen einer mit Ammoncarbonat im Ueberschuss versetzten Uranylsalzlösung mit Formaldehyd trat nicht die geringste Spur von Reduktion ein.

Dagegen ist die allmählige Reduktion durch Oxalsäure oder Bernsteinsäure im direkten Sonnenlicht schon lange bekannt. Seekamp[3]), welcher den zersetzenden Einfluss des Sonnenlichtes auf eine Oxalsäurelösung bei Gegenwart von Uranylnitrat studierte, erhielt auf diese Weise einen grünen Körper, den er als Uranooxalat identificierte. Die Reaktion, welche unter Bildung von Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Ameisensäure verläuft, geht aber nur langsam und unvollständig vor sich; sie wird anscheinend nur dadurch ermöglicht, dass noch nicht zersetzte

[1]) Ann. 311. 1.
[2]) Ann. 307. 314.
[3]) Ann. 46. 122.

Oxalsäure mit dem gebildeten vierwertigen Uran sofort ein unlösliches, gegen oxydierende Einflüsse verhältnismässig beständiges Salz bildet. So beobachtete ich auch eine Bildung von Uranooxalat in einer salzsauren Lösung von Uranylsalz und Ferrosalz bei Gegenwart von Oxalsäure.

Phosphorige und unterphosphorige Säure reducieren Uranylsalze nicht, obwohl sie mit vierwertigem Uran recht beständige, schwer lösliche Salze bilden. Dagegen tritt in einem Gemisch von Uranylsalz und unterphosphoriger Säure auf Zusatz auch nur einer Spur schwefliger Säure alsbald die Abscheidung blaugrünen Uranohypophosphits ein. Diese Reaktion ist so zu erklären, dass die unterphosphorige Säure zunächst die schweflige Säure zu hydroschwefliger Säure reduciert[1]); diese veranlasst dann die Bildung von Uranosalz und wird selbst wieder zu schwefliger Säure, die wiederum durch neue Mengen unterphosphoriger Säure reduciert wird, sodass man hier eine Art katalytischen Prozesses vor sich hat.

Fassen wir nun die Resultate der vorstehenden Reduktionsversuche zusammen, so ergiebt sich, dass das sechswertige Uran gegen eine grosse Zahl von Reduktionsmitteln ziemlich widerstandsfähig ist, und dass von wirklich praktischer Bedeutung zur Herstellung von Uranoverbindungen nur die Reduktion mit nascierendem Wasserstoff ist, der sich als besondere und vorteilhaftere Modifikation die Methode mittels hydroschwefliger Säure anschliesst. Die Reduktion durch Schwefelammonium zu Uranoxydul ist dagegen von Bedeutung zur quantitativen Fällung und Bestimmung des Urans.

[1]) Die Reduktion der schwefligen Säure durch unterphosphorige Säure zu hydroschwefliger Säure hat schon Maquenne, Bull. (3) 3. 401, erwähnt.

II. Die Uranooxalsäure.

Im Folgenden wird eine Reihe von Oxalsäureverbindungen des vierwertigen Urans beschrieben, deren oxalsäurereichste Glieder die allgemeine Formel

$$Ur\,(C_2\,O_4)_4\,R_4$$

aufweisen. Nach dieser könnte angenommen werden, dass es sich um „Doppelsalze“

$$Ur\,(C_2\,O_4)_2 + 2\,C_2\,O_4\,R_2$$

handele. Indessen lässt schon die bekannte Neigung der Oxalsäure, mit Metallen zu komplexen Säuren zusammenzutreten[1]), vermuten, dass auch hier komplexe Verbindungen vorliegen. Zwar lässt sich das Uran durch seine gewöhnlichen Fällungsmittel: ätzende und kohlensaure Alkalien, Ammoniak, Schwefelammonium zur Fällung bringen, dagegen lässt sich die Oxalsäure nicht abscheiden, ohne in bestimmtem Verhältnis Uran mitzureissen. So geben namentlich die alkalischen Erden nicht ihre gewöhnliche Fällung von oxalsaurem Salz, sondern Verbindungen, welche man als komplexe ansprechen muss. Man kann ihnen eine komplexe Uranooxalsäure zu Grunde legen von der Konstitution:

$$U \begin{matrix} -\,OOC\cdot COO\,H \\ -\,OOC\cdot COO\,H \\ -\,OOC\cdot COO\,H \\ -\,OOC\cdot COO\,H. \end{matrix}$$

[1]) Beispiel: Chromoxalsäure.

Die freie Säure ist nicht erhalten worden, und es ist wahrscheinlich, dass sie überhaupt nicht existenzfähig ist, sondern nur in Form ihrer Salze besteht. Die „Uranooxalsäure“ ist daher, ebenso wie die in der folgenden, systematischen Zusammenstellung angeführten „Metasäuren“ nur als Typus zu betrachten, dem die zu behandelnden Salze entsprechen.

Man kann sich vorstellen, dass sie aus dem Uranooxalat durch Aufnahme von Oxalsäure hervorgegangen sind, ähnlich wie ein Säurehydrat aus dem Anhydrid durch Wasseraufnahme entsteht:

$$U_r \begin{matrix} -OOC \\ -OOC \\ -OOC \\ -OOC \end{matrix} \quad \text{und} \quad U_r \begin{matrix} -OOC\cdot COOH \\ -OOC\cdot COOH \\ -OOC\cdot COOH \\ -OOC\cdot COOH; \end{matrix}$$

$$Si \begin{matrix} =O \\ =O \end{matrix} \quad \text{und} \quad Si \begin{matrix} -OH \\ -OH \\ -OH \\ -OH. \end{matrix}$$

Wie hier von einer „Aufrichtung“ von Sauerstoff, wird man dort von Aufrichtung des Oxalsäurestes sprechen können.

Ebenso wie es zwischen diesen Formen verschiedene Stufen der Hydratation als Uebergänge giebt, z. B.

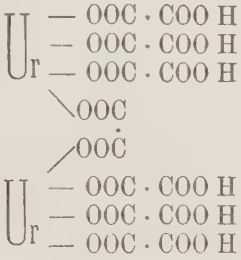
$$Si \begin{matrix} =O \\ -OH \\ -OH, \end{matrix} \quad S_2O_5H_2 \text{ etc.},$$

die man als Metasäuren und in anderen Fällen auch als Pyrosäuren bezeichnet, so habe ich eine Anzahl von Uranooxalsäureverbindungen erhalten, die sich zu einer kontinuierlichen Reihe zusammenstellen lassen:

a)
$$U \begin{matrix} -OOC\cdot COOH \\ -OOC\cdot COOH \\ -OOC\cdot COOH \\ -OOC\cdot COOH. \end{matrix}$$

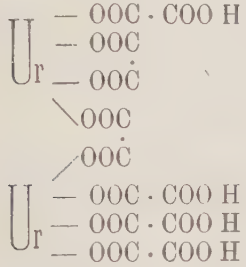
Das Verhältnis von Uran zu Oxalsäure ist 1 : 4 oder 2 : 8. Diese Säure soll als „Ortho-Uranooxalsäure“ bezeichnet werden.

b)

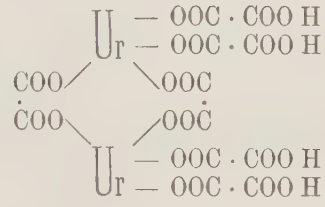


Das Verhältnis ist 2 : 7. Diese Säure soll der schnelleren Verständigung halber als „Erste Meta-Uranooxalsäure“ bezeichnet werden.

c)

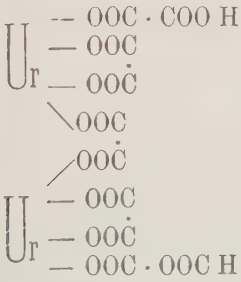


oder:



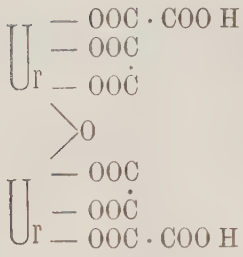
Verhältnis 2 : 6. „Zweite Meta-Uranooxalsäure“.

d)



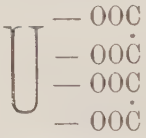
Verhältnis 2 : 5. „Dritte Meta-Uranooxalsäure.“

e)



Verhältnis 2 : 4. „Vierte Meta-Uranooxalsäure.“

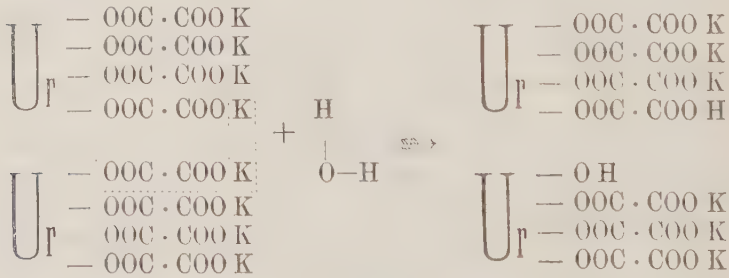
f)



Verhältnis 2 : 4. „Normales Uranooxalat.“

Die diesen verschiedenen Stufen entsprechenden Salze werden nacheinander durch einen Hydrolysationsprozess aus uranooxalsaurem Ammonium oder Alkali erhalten, der die Abspaltung von Oxalat zur Folge hat.

Die von a zu b führende Reaktion lässt sich z. B. in folgender Weise erklären:



Hier liegt nun je ein saurer und ein basischer Komplex vor, die sich natürlich sofort unter Wasseraustritt zusammenschliessen zu:

$$\begin{array}{l} \mathrm{Ur}\begin{array}{l} -\,OOC\cdot COO\,K \\ -\,OOC\cdot COO\,K \\ -\,OOC\cdot COO\,K \end{array} \\ \quad\diagdown OOC \\ \qquad\qquad\qquad\qquad (+\,H_2O) \\ \quad\diagup OOC \\ \mathrm{Ur}\begin{array}{l} -\,OOC\cdot COO\,K \\ -\,OOC\cdot COO\,K \\ -\,OOC\cdot COO\,K \end{array} \end{array}$$

Da die sämtlichen Glieder der Reihe aber umgekehrt aus dem Endglied durch Anlagerung von oxalsaurem Salz zu gewinnen sind, so sind hier die molekularen Phasen eines reversiblen Prozesses — (Phasen hier nicht im Sinne von Gibbs) — in seltener Vollständigkeit festgelegt.

Aehnliche Resultate erhielt Brauner[1]) bei der Untersuchung von Thorverbindungen. Er stellte fest, dass Thoroxalat sich in Ammoniumoxalat zu einem komplexen Salze

$$\mathrm{Th}\begin{array}{l} -\,OOC\cdot COO\,(N\,H_4) \\ -\,OOC\cdot COO\,(N\,H_4) \\ -\,OOC\cdot COO\,(N\,H_4) \\ -\,OOC\cdot COO\,(N\,H_4) \end{array}$$

löst, und dass sich von diesem durch Hydrolyse folgende Reihe von Salzen ableitet:

1) $Th\,(C_2\,O_4)_4\,(N\,H_4)_4$
2) $Th_2\,(C_2\,O_4)_5\,(N\,H_4)_2$
3) $Th\,(C_2\,O_4)_2$.

Zwischen 1 und 2 hat er noch

$$Th_2\,(C_2\,O_4)_6\,(N\,H_4)_4$$

vermutet, aber nicht erhalten.

Ueberhaupt gestaltete sich die Isolierung dieser Thorverbindungen bedeutend schwieriger, weil keine gut krystallisierenden Salze vorlagen. Sie wurden von Brauner hergestellt durch Anlagerung von berechneten Mengen Ammoniumoxalat

[1]) Journ. Chem. Soc. 73. 951.

an Thoroxalat. Die Einheitlichkeit dieser Körper konnte nur durch konstante Analysenwerte festgestellt werden.

Bei den Uranoverbindungen dagegen zeichnen sich alle die die einzelnen Phasen bezeichnenden Produkte durch wohlcharakterisierte Krystallformen aus, von denen die einen unter dem Mikroskop, die andern als gross ausgebildete Krystalle mit blossem Auge erkennbar sind.

Herr Professor v. Groth hatte die grosse Freundlichkeit, diese Salze krystallographisch untersuchen zu lassen, wofür ich ihm, sowie Herrn Dr. Frantisek Slavík, welcher die Messungen ausführte, auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

1) Normales Uranooxalat.

$$Ur(C_2O_4)_2 + 6H_2O.$$

Wie bereits im I. Kapitel angedeutet wurde, erhält man Uranooxalat als unlöslichen Niederschlag, wenn man eine salzsaure Uranosalzlösung mit Oxalsäure versetzt. Zunächst fällt ein grauer Niederschlag aus, den man durch schnelles Absaugen und Trocknen auf Thon auch isolieren kann, der aber bei längerer Berührung mit der salzsauren Flüssigkeit in einen lebhaft grünen, krystallinischen Körper übergeht. Dieser ist an der Luft vollkommen beständig und zeigt keine Neigung, sich zu oxydieren, eine für ein Uranosalz recht auffällige und wertvolle Eigenschaft. Ebenso auffällig ist seine Unlöslichkeit in Wasser und in verdünnten Säuren, die das vierwertige Uran analytisch den vierwertigen Erdmetallen, besonders dem Thorium, angliedert.

Concentrierte Salzsäure löst das Salz zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit, aus welcher es beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder ausfällt. Concentrierte Schwefelsäure löst es ebenfalls nach längerem Erwärmen unter Zerstörung der Oxalsäure. Concentrierte Salpetersäure löst es in

der Kälte, verdünnte beim längeren Erwärmen unter Oxydation zu Uranylsalz. Beim Erhitzen im Luftbade oder beim Behandeln mit absolutem Alkohol verliert der Körper Wasser und färbt sich blasslila.

Die Analyse ergab folgende Werte:

Angewandte Substanz:	Gefundenes U_3O_8:	Angewandte Substanz:	Gefundenes Ca O:
0,2998	0,1604	0,2958	0,0612
0,3314	0,1774	0,3800	0,0822
0,2896	0,1556	0,2830	0,0616

Angewandte Substanz:	Gewichtsverlust bei 200°:
0,4635	0,0973
0,4022	0,0835

$Ur(C_2O_4)_2 + 6\,H_2O$.

	% Ur:	% C:	% H_2O:
Berechnet:	45,75	9,17	20,63
Gefunden:	45,41	9,07	20,99
„ :	45,44	9,27	20,76
„ :	45,61	9,33	

Die Analyse wurde folgendermassen ausgeführt:

Zur Uranbestimmung wurde das abgewogene Salz im Platintiegel mit aufgelegtem Deckel zuerst mit der bewegten Flamme langsam erhitzt, um ein Verknistern zu vermeiden. Dabei trat Lilafärbung ein. Dann wurde stärker erhitzt und zum Schluss vor dem Gebläse bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Zur Oxalsäurebestimmung wurde hier wie bei allen übrigen Uranooxalsäureverbindungen mit Soda ausgekocht, das Filtrat entweder mit Essigsäure angesäuert und die Oxalsäure mit Chlorcalcium ausgefällt, oder mit Schwefelsäure angesäuert und mit Permanganat bei Wasserbadtemperatur titriert. Den Berechnungen für Uran wurde das Atomgewicht 239,5

zu Grunde gelegt, welches die von der deutschen chemischen Gesellschaft eingesetzte Kommission aufgestellt hat.[1])

Ueber die Krystallform teilt Herr Dr. Slavík Folgendes mit:

„Das seladongrüne Pulver besteht aus mikroskopischen, quadratischen Täfelchen, welche parallel zu einer Seite spalten. Die Auslöschung ist parallel; die parallel zur Spaltung schwingenden Strahlen sind grün, die senkrecht dazu schwingenden sind weniger absorbiert, von heller gelblichgrüner Farbe. In der Richtung der Spaltrisse schwingende Strahlen haben eine kleinere Geschwindigkeit als in der dazu senkrechten."

Hiermit wird die in einer vorläufigen Mitteilung[2]) gebrachte Bemerkung, dass der Körper aus Würfeln bestehe, berichtigt. Das Uranooxalat ist identisch mit dem von Seekamp[3]) bei der Reduktion von Uranylsalz mit Oxalsäure im Sonnenlicht erhaltenen Körper.

Die bemerkenswerteste Eigenschaft des Uranooxalates ist die Löslichkeit in Alkali- und Ammoniumoxalat. Es liefert eine Lösung von merkwürdigen, optischen Eigenschaften. Dieselbe erscheint in dicker Schicht und bei starker Concentration dunkelblaugrün. Verdünnt man die Lösung etwas oder verringert man die Dicke der Schicht, so verschwindet der blaue Ton, und die Lösung erscheint hellgrünn; bei noch stärkerer Verdünnung oder in ganz dünner Schicht erscheint die Lösung hellrot. Am besten beobachtet man die grüne und rote Farbe nebeneinander, wenn man die concentrierte Lösung im Becherglas oder Reagenscylinder umschüttelt: an den Stellen, wo die geschüttelte Lösung von den Wänden abfliesst, erscheint die rote Farbe, die Hauptmasse der Flüssigkeit zeigt die grüne.

Diese Erscheinung, die bisher nur an wenigen Körpern z. B. beim Chlorophyll beobachtet worden ist, wird von einigen Autoren als Dichroismus oder Pleochroismus bezeichnet. Herr

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31.2761.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34.1473.
[3]) Ann. 122.115.

Prof. v. Groth hält diese Bezeichnung für unglücklich und unberechtigt, weil der Name bereits vergeben ist für die Absorptionserscheinungen bei Krystallen in verschiedenen Richtungen. Auch deckt sich nach Herrn Prof. Grätz die Erscheinung nicht mit dem Begriff Fluorescenz, da die Farben im auffallenden wie im durchscheinenden Lichte betrachtet nicht verschieden sind, was aber zum Wesen der Fluorescenz gehört. Man muss es als ein andere Art anormaler Absorption betrachten, die noch der Aufklärung bedarf.

Auch lässt sich diese Farbenerscheinung nicht ganz mit der neueren Anschauung vereinen, wonach die Farbe einer Lösung die Jonenfarbe des gelösten Körpers ist, da man hier die Wahl zwischen zwei anscheinend komplementären Farben hat. Andererseits wäre die Abweichung der Jonenfarbe dieser Lösung von der einer gewöhnlichen Uranosalzlösung ein weiterer Beweis meiner Annahme, dass hier eine komplexe Verbindung vorliegt.

Die anormale Absorptionserscheinung zeigt sich auch in einer Veränderung des Absorptionsspektrums. Wie bekannt, haben die Uransalze ein höchst charakteristisches, vom Uranylsalzspektrum sehr abweichendes Absorptionsspektrum, welches die geringsten Mengen vierwertigen Urans anzeigt. Nun sagt schon Vogel in seinem Lehrbuch über Spektralanalyse, dass eine mit nascierendem Wasserstoff reducierte und mit Oxalsäure versetzte Uranylnitratlösung ein Uranosalzspektrum liefere, in welchem die dunklen Streifen nach Rot hin verschoben seien. Diese Angabe ist etwas unklar, da durch Oxalsäure alles vierwertige Uran ausgefällt wird, also von einer Uranosalzlösung keine Rede sein kann. Es ist möglich, dass eine Auflösung von Uranooxalat in Alkali- oder Ammoniumoxalat vorgelegen hat oder wenigstens zum Teil in seiner Lösung vorhanden gewesen ist, denn in dieser Lösung findet thatsächlich eine Verschiebung der dunklen Streifen nach Rot hin statt.

Ist die Lösung stark verdünnt, so dass sie in roter Farbe erscheint, so ist fast das ganze Spektrum mit Ausnahme eines

schmalen Streifens in Rot und eines schwachen Bandes in Blau verschwunden, d. h. die dunklen Streifen des gewöhnlichen Uranosalzspektrums sind so stark verbreitert, dass sie zum Teil sich vereinigt haben und den grössten Teil des Spektrums absorbieren. Concentriert man die Lösung oder vergrössert man die Dicke der Schicht, so werden die dunklen Stellen allmählig wieder in einzelne breite Streifen zerlegt, die immer schmaler werden, je mehr man concentriert. Ist man damit bis auf den Punkt angelangt, wo die Farbe der Lösung in Blaugrün übergegangen ist, so ist das gewöhnliche Uranosalzspektrum sichtbar, nur ist der Streifen in Grün nach Rot hin stark verbreitert. Sehr gut lässt sich diese Veränderung des Spektrums beobachten, wenn man in einen hohen Glastrog etwas möglichst concentrierte Lösung giesst und darauf vorsichtig Wasser schichtet, so dass nur eine geringe Diffusion stattfindet und die Concentration von unten nach oben ziemlich kontinuierlich abnimmt. Senkt man nun den Glastrog vor dem Spalt des Kollimatorrohres langsam herab, so lässt sich die allmählige Verbreiterung der Absorptionsstreifen bis zur fast völligen Verdunkelung des Spektrums verfolgen. Auffallend ist, dass das letzte, also das der stark verdünnten Lösung, grosse Aehnlichkeit mit dem Absorptionsspektrum von Uransubchlorür besitzt; es ist ja auch die Farbe der rotvioletten verdünnten Lösung etwas ähnlich der hyacinthroten Subchlorürlösung.

2) Ammoniumsalz der Ortho-Uranooxalsäure.

$$Ur(C_2O_4)_4(NH_4)_4 + 7\,H_2O.$$

Bei Anwendung von reinem Alkali- oder Ammoniumoxalat ist die Lösung von Uranooxalat in diesen Lösungsmitteln recht beständig. Eine anfangs bisweilen beobachtete Oxydation an der Luft war anscheinend die Folge von Verunreinigung durch Spuren von Alkalicarbonat. Um den in der Lösung enthaltenen Körper zu gewinnen, muss dafür Sorge getragen werden, dass

das Lösungsmittel nicht im Ueberschuss vorhanden ist, da es sonst bei der Krystallisation den Körper verunreinigt.

Ich behandelte also Uranooxalat mit gesättigter Ammoniumoxalatlösung mit der Vorsicht, dass überschüssiges Uranooxalat ungelöst blieb, sodass also kein freies Ammoniumoxalat mehr in der Lösung vorhanden sein konnte. Vom ungelösten Uranooxalat filtrierte ich ab und liess die grünrote Lösung unter einer Glasglocke über Schwefelsäure eindunsten. Erst als die Lösung Syrupskonsistenz angenommen hatte, schieden sich grosse, dunkelgrüne Krystalle ab, welche im Exsiccator über Chlorcalcium schon nach mehreren Stunden zu einem graugrünen Pulver verwitterten. An der Luft beginnt die Verwitterung erst nach einigen Tagen.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Angewandte Substanz:	Gefundenes U_3O_8:	Angewandte Substanz:	Gebraucht O:
0,1992	0,0698	0,1166	0,009433
0,4402	0,1548	0,2474	0,02008

Angewandte Substanz:	Gefundenes Pt:
0,2459	0,1226
0,1237	0,0612

$Ur(C_2O_4)_4(NH_4)_4 + 7\,H_2O$.

	% Ur:	% C:	% NH_4:
Berechnet:	30,03	12,16	9,12
Gefunden:	29,74	12,14	9,21
„ :	29,46	12,45	9,36

Der Urangehalt wurde durch einfaches Glühen der Substanz als U_3O_8 bestimmt, wobei dieselbe sich stark aufbläht. Zur Ammoniakbestimmung wurde mit Kalilauge überdestilliert

in eine mit verdünnter Salzsäure versehene Volhard'sche Vorlage, mit Platinchlorwasserstoffsäure gefällt und als Platin gewogen.

Ueber die krystallographische Untersuchung teilt Herr Slavík Folgendes mit:

„Triklin-pinakoidal. (Fig. 1.)

$$a : b : c = 0{,}732 : 1 : 0{,}471$$

$$\alpha = 87^\circ 39\tfrac{1}{2}', \ \beta = 95^\circ 39', \ \gamma = 86^\circ 20'.$$

Die schwärzlichgrünen Krystalle haben eine brachydiagonaldicksäulige Form und weisen folgende Partialformen auf:

b {010}, a {100}, m {110}, μ {1$\bar{1}$0}, q {011}, χ {0$\bar{1}$1}, d {101}, c {001}.

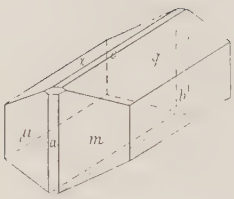


Fig. 1.

	Gemessen:	Berechnet:
a : m = {101} : {110} =	*37° 29′	— —
a : μ = {101} : {1$\bar{1}$0} =	*34° 4′	— —
q : m = {011} : {110} =	*72° 21′	— —
q : μ = {011} : {1$\bar{1}$0} =	*98° 54′	— —
q : χ = {011} : {0$\bar{1}$1} =	*52° 6′	— —
a : b = {100} : {010} =	91° 44′	91° 34½′
b : q = {010} : {011} =	67° 12′	66° 56′
χ : μ = {011} : {1$\bar{1}$0} =	69° 15′	69° 20′
χ : m = {0$\bar{1}$1} : {110} =	103° 26′	102° 24′
d : m = {101} : {110} =	60° 50′	61° 58′
d : a = {101} : {100} =	51° 8′	51° 54′
q : c = {011} : {001} =	28° 42′	28° 53½′
c : a = {001} : {100} =	— —	88° 45′
c : b = {001} : {010} =	— —	95° 49½′

Spaltbarkeit unvollkommen nach b {010} und q {011}.

Die Auslöschungsschiefe beträgt auf {010} circa 14° zur Achse ă, auf {011} circa 30° zu derselben; auf beiden Flächen weist die zu ă nähere Auslöschungsrichtung grössere Fortpflanzungsgeschwindigkeit, kleinere Absorption und gelblich-

grüne Farbe der zu ihr parallelen Strahlen auf, während die dazu senkrecht schwingenden Strahlen dunkelgrün und mehr absorbiert sind.

An der Luft verwittern die Krystalle äusserst rasch, weshalb auch die Resultate der Messungen nur approximativ sind.

Spezifisches Gewicht bei 14° C wurde auf 2,043 bestimmt."

Da dieser Körper übersättigte Lösung bildet, so liess sich nach der Regel von Potilizin vermuten, dass er mit verschiedenem Wassergehalt existiere. Dieses ist auch thatsächlich der Fall.

3) Wasserärmeres Ammoniumsalz der Ortho-Uranooxalsäure.

$$Ur(C_2O_4)_4(NH_4)_4 + 6H_2O.$$

Ich erhielt beim schnellen Eindunsten derselben Lösung im Vacuum über Schwefelsäure oder Phosphorpentoxyd einen Körper, der sich schon äusserlich sehr von dem vorhergehenden unterscheidet. Er bildet langgestreckte Prismen von einer für Uranosalze recht auffälligen, rehbraunen Farbe. Das etwas höhere spezifische Gewicht bestätigt den geringeren Wassergehalt. Besonders aber zeigte die krystallographische Untersuchung eine grosse Verschiedenheit vom grünen Ammoniumsalz:

„Monoklin prismatisch. (Fig. 2.)

$$a : b : c = 0{,}7307 : 1 : 0{,}7437.$$

$$\beta = 119° 58'.$$

Krystalle nadelförmig nach der Vertikalaxe verlängert.

Beobachtete Formen: b {010}, m {110}, q {011}.

	Beobachtet:	Berechnet:
b : m = {010} : {110} =	*57° 40′	— —
b : q = {010} : {011} =	*57° 12½′	— —
q : m = {011} : {110} =	*49° 52½′	— —
q : m = {011} : {110} =	94° 7′	93° 44′.

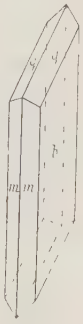


Fig. 2.

Die Farbe der Krystalle ist am Tageslicht braun ins Olivengrüne, beim Gaslicht dunkelgrün.

Doppelbrechung positiv. Die Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene, die optische Normale bildet mit der Vertikalaxe einen Winkel von 33° im stumpfen Winkel β.

Pleochroismus: b = γ smaragdgrün,
β braun,
α hellbraun ins Grünliche.

Spezifisches Gewicht bei 16° C = 2,145."

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Angewandte Substanz:	Gefundenes U_3O_8:	Angewandte Substanz:	Gefundenes Pt:
0,1684	0,0606	0,1704	0,0864
0,1696	0,0623		

Angewandte Substanz:	Gebraucht O:
0,1890	0,01603
0,1902	0,01616

$Ur(C_2O_4)_4(NH_4)_4 + 6\,H_2O$.

	% Ur:	% C:	% NH_4:
Berechnet:	31,04	12,44	0,33
Gefunden:	30,55	12,72	9,37
„ :	31,18	12,75	—

Dieses braune Ammoniumsalz ist an der Luft bedeutend beständiger, als das grüne. Es verwittert erst nach mehreren Wochen.

Beide Salze lösen sich in Wasser leicht auf und lassen sich unverändert aus der Lösung wieder gewinnen.

4) Kaliumsalz der Ortho-Uranooxalsäure.

$Ur(C_2O_4)_4K_4 + 5\,H_2O$.

In ganz analoger Weise wurde durch Auflösen von überschüssigem Uranooxalat in Kaliumoxalatlösung das entsprechende Kaliumsalz gewonnen. Die Lösung zeigt dieselben optischen Erscheinungen wie die des Ammoniumsalzes. Durch Auskrystallisieren erhält man einen tafelig krystallinischen Körper von moosgrüner Farbe. Da er in Alkohol unlöslich ist, kann man ihn auch durch Versetzen der concentrierten wässerigen Lösung mit Alkohol gewinnen. Bei beiden Darstellungsmethoden erhielt ich Körper mit demselben Wassergehalt, obwohl auch die Lösung dieses Salzes Uebersättigungserscheinungen zeigt.

Angewandte Substanz:	Gefundenes U_3O_8:	Gefundenes K_2SO_4:	Angewandte Substanz:	Gefundenes CaO:
0,3286	0,1284	0,1284	0,2118	0,0580
0,3353	0,1112	0,1428	0,2502	0,0682

$Ur(C_2O_4)_4K_4 + 5\,H_2O$.

	% Ur:	% C:	% K:	% H_2O:
Berechnet:	28,60	11,46	18,63	10,75
Gefunden:	28,88	11,74	18,52	10,31
„ :	28,15	11,68	19,09	—

Zur Trennung des Urans vom Kalium löste ich die Substanz in Wasser, fällte das Uran mit Schwefelammonium und bestimmte im Filtrat das Kalium als Sulfat. Der Wassergehalt wurde durch Erhitzen im Luftbad auf 195° bestimmt.

„Monoklin-prismatisch. (Fig. 3.)

$$a : b : c = 1{,}794 : 1 : 1{,}939.$$

$$\beta = 98^\circ\,17'.$$

Krystalle sechsseitig-tafelförmig nach {001}, rosettenartig gruppiert.

Beobachtete Formen: c {001}, d {$\bar{1}$01}, o {111}, ω {$\bar{1}$11}.

Fig. 3.

	Beobachtet:	Berechnet:
c : d = {001} : {$\bar{1}$01}	= *51° 42½′	— —
c : o = {001} : {111}	= *62° 14′	— —
ω : d = {$\bar{1}$11} : {$\bar{1}$01}	= *54° 37′	— —
ω : c = {$\bar{1}$11} : {001}	= 68° 38′	68° 58′.

Die Krystalle sind grasgrün, beim Gaslicht dunkler; verwitternd bedecken sie sich mit grünlich-gelbem Staube. Spaltbarkeit nach {001} vollkommen.

Die Axenebene steht senkrecht zur Symmetrieebene und bedeutend schief zur Basis im spitzen Winkel β.

Auf der Basis weist die Richtung der Orthodiagonale grössere Fortpflanzungsgeschwindigkeit auf, und die dazu parallel schwingenden Strahlen sind dunkelgrün mit grösserer Absorption, die senkrecht dazu schwingenden olivengrün und weniger absorbirt.

Spezifisches Gewicht bei 16° C = 2,563.“

5) Natriumsalz der Orthouranooxalsäure.

Die Lösung des Natriumsalzes wurde auf dieselbe Weise gewonnen, wie die des Kalium- und Ammoniumsalzes, und zeigte dieselben Eigenschaften. Da beim Eindunsten keine ausgeprägten Krystalle, sondern nur eine krystallinische Masse von wenig einheitlichem Aussehen entstand, wurde auf eine Analyse verzichtet. Dagegen wurde festgestellt, dass beim Behandeln von abgewogenem Uranooxalat mit berechneter Menge Natriumoxalat die grünrote Lösung entsteht und alles Uranooxalat ohne Rückstand in Lösung geht. Es steht also nichts der Annahme entgegen, dass das in Lösung befindliche Natriumsalz analoge Zusammensetzung hat, wie das Ammonium- und Kaliumsalz.

6) Baryumsalz der Ortho-Uranooxalsäure.

$$Ur(C_2O_4)_4Ba_2 + 9\,H_2O.$$

Versetzt man eine Lösung von orthouranooxalsaurem Salz mit Baryumchloridlösung, so entsteht anfangs ein schmutzigweisser, käsiger Niederschlag, der bald in schöne, rotviolette Krystalle übergeht. Säuert man die Baryumchloridlösung vorher an und setzt diese Lösung allmählig zu, so entsteht sofort der krystallinische Niederschlag. Denselben Körper erhält man, wenn man eine schwachsaure Uranochloridlösung, wie man sie bei der Reduktion von Uranylsalz mit Kupfer und Salzsäure bekommt, mit Baryumchloridlösung und Oxalsäurelösung versetzt. Ebenso erhält man ihn, wenn man Uranooxalat unter Erwärmen in concentrierter Salzsäure löst und diese Lösung mit Baryumchlorid versetzt.

Aus der Analyse geht hervor, dass der Körper das Baryumsalz der Ortho-Uranooxalsäure ist. Wie auch die Darstellungsmethoden variiert wurden, immer entstand derselbe Körper, niemals Salze der Meta-Uranooxalsäuren.

Angewandte Substanz:	Gefundenes Ur_3O_8:	Gefundenes $BaSO_4$:
0,4774	0,1310	0,2182
0,4138	0,1162	0,1874

Angewandte Substanz:	Gefundenes Ca O:	Angewandte Substanz:	Gebraucht O:
0,2729	0,0606	0,3648	0,022995

$$Ur(C_2O_4)_4Ba_2 + 9\,H_2O.$$

	% Ur:	% Ba:	% C:	% H_2O:
Berechnet:	23,29	26,71	9,34	15,75
Gefunden:	23,29	26,91	9,52	15,62
„ :	23,84	26,66	9,46	—

„Monoklin.

Dünne Nadeln von lila-violetter Farbe, an welchen unter dem Mikroskope die beiden vertikalen Pinakoide und ein die Nadeln terminierendes Klinodoma beobachtet wurden; die Flächen des Klinodomas, nach denen auch die Spaltbarkeit statthat, schneiden sich auf den Orthopinakoidflächen unter einem Winkel von 84° und bilden auf dem Klinopinakoid einen Winkel von 129° mit der Vertikalaxe.

Die Auslöschung ist auf {100} parallel, auf {010} bildet die Axe der kleineren Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes einen Winkel von 21° im spitzen Winkel β, wenn das Individuum entsprechend der Lage der klinodomatischen Spaltrisse orientiert wird.

Pleochroismus ist stark: Die in der Richtung der kleineren Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes schwingenden Strahlen sind lila-violett mit starker Absorption, die dazu senkrechten fast farblos.“

Zur Trennung von Uran und Baryum wurde das Salz zunächst durch Glühen in orangegelbes Baryumuranat verwandelt, dieses in verdünnter Salzsäure gelöst, und das Baryum mit verdünnter Schwefelsäure in der Siedehitze gefällt. Zur Bestimmung des Urans wurde das Filtrat mit Ammoniak neutralisiert und mit Schwefelammonium versetzt. Der hellbraune Niederschlag von Uranylsulfid wurde auf dem Wasserbad solange erwärmt, bis er unter Schwefelabscheidung in schwarzes Uranooxydul übergegangen war.

Zur Wasserbestimmung wurde im Luftbad erhitzt. Bei 105° ging die violette Farbe in grün über, also umgekehrt, wie bei den bisherigen grünen Salzen; beim Erkalten an der Luft trat wieder die violette Farbe ein. Auf 200° erhitzt wird der Körper völlig wasserfrei und behält die grüne Farbe beim Erkalten bei.

Die Bildung dieses Baryumsalzes ist der beste Beweis für die Komplexität der Uranooxalsäure. Besonders interessant

st aber, dass die doppelte Umsetzung auch in umgekehrter Weise glatt erfolgt. Digeriert man nämlich das Salz mit Kaliumsulfatlösung, so sieht man bald den violetten Körper verschwinden, und an seine Stelle tritt ein weisser Niederschlag, der sich als Baryumsulfat erweist, während orthouranooxalsaures Kalium mit seiner charakteristischen grünroten Farbe in Lösung gegangen ist.

Mit den Alkali- und Ammoniumsalzen der Orthouranooxalsäure hat das Baryumsalz gemeinsam die Abbaufähigkeit durch Hydrolyse, indem es ebenso wie jene durch Behandeln mit Salzsäure in Uranooxalat übergeht. Es fehlen jedoch die Zwischenprodukte der Hydrolysation. Auch unterscheidet es sich von jenen durch seine Unlöslichkeit in Wasser.

7) Strontium-Kaliumsalz der Ortho-Uranooxalsäure.

$$Ur\,(C_2\,O_4)_4\,Sr\,K_2 + 8\,H_2\,O.$$

So einfach die Bildung des Baryumsalzes vor sich geht, so kompliziert ist das Verhalten des Strontiums gegenüber der Uranooxalsäure. Es treten zwar bei analogen Darstellungsmethoden ähnliche, krystallinische Niederschläge auf, doch zeigt sich bei mikroskopischer Untersuchung der Krystalle, dass meistens ein Gemisch von ganz verschiedenen Formen vorliegt.

Versetzt man z. B. eine salzsaure Uranochloridlösung mit Strontiumchlorid und Oxalsäure, so erhält man einen prachtvoll rotvioletten, krystallinischen Niederschlag, der aber unter dem Mikroskop drei ganz verschiedene Krystallformen erkennen lässt, nämlich lange, haarfeine, weisse Nadeln, die meist zu Büscheln vereinigt sind, dann rote, rhombische Tafeln und rote, kurze, abgestumpfte Pyramiden. Ich änderte die Fällungsbedingungen in der mannigfaltigsten Weise, aber niemals bekam ich einen einheitlichen Körper. Ich musste mich daher hier mit einer qualitativen Analyse begnügen, welche das Vorhandensein von Uran, Strontium und Oxalsäure ergab.

Dagegen bekam ich auf folgende Weise einen einheitlichen Körper: Versetzt man eine Lösung von orthouranooxalsaurem Kalium mit verdünnter Strontiumchloridlösung, und zwar nur solange, dass noch Kaliumsalz im Ueberschuss vorhanden ist, so fällt ein blasslila gefärbter Körper aus, der aus tafelförmigen Aggregaten besteht. In demselben ist das Kalium nur teilweise durch Strontium verdrängt.

Angewandte Substanz:	Gefundenes U_3O_8:	Gefundenes $SrSO_4$:	Gefundenes K_2SO_4:
0,2466	0,0769	0,0483	0,0481
0,2490	0,0776	0,0482	0,0507

Angewandte Substanz:	Gefundenes Ca O:	Angewandte Substanz:	Gebraucht O:
0,1420	0,0346	0,1989	0,01401
0,1062	0,0264	0,2458	0,01743

$Ur(C_2O_4)_4 Sr K_2 + 8 H_2O$

	% Ur:	% Sr:	% K:	% C:
Berechnet:	26,58	9,72	8,66	10,65
Gefunden:	26,47	9,24	8,74	10,44
„ :	26,45	9,35	9,13	10,65
„ :				10,56
„ :				10,64

Die Konstitution dieses gemischten Salzes wäre demnach etwa:

$$Ur \begin{cases} -OOC \cdot COOK \\ -OOC \cdot COO \\ -OOC \cdot COO \end{cases} Sr \quad -OOC \cdot COOK.$$

Zur Ausführung der Analyse wurde das Salz zunächst durch Erhitzen in das orangegelbe Uranat übergeführt und dieses in verdünnter Salzsäure gelöst. Die Trennung des

Urans vom Strontium und Kalium geschah nach der von Alibegoff[1]) angegebenen Methode, nach welcher das Uran durch reines Quecksilberoxyd ausgefällt wird. Im Filtrat wird dann nach Entfernung des Quecksilbers mit Schwefelwasserstoff das Strontium mit Schwefelsäure ausgefällt und im Filtrat das Alkali als Sulfat bestimmt.

Die entsprechenden natrium- und ammoniumhaltigen Strontiumsalze konnten nicht einheitlich erhalten werden. Säuert man die zu Fällung verwendete Strontiumchloridlösung vorher mit Salzsäure an, so erhält man zunächst wieder ein Gemisch von verschiedenen, violetten Krystallen; nachdem diese sich abgesetzt haben oder abfiltriert sind, scheidet sich aus der Lösung nochmals ein Körper aus, der aus langen, feinen, schneeweissen Nadeln besteht, welche sich beim Trocknen auf Thon filzig zusammensetzen. Leider konnte auch dieser Körper nicht analysiert werden, da immer kleine, violette Krystalle anderer Form darunter gemischt waren, von denen er nicht zu trennen war. Beim Erwärmen mit Wasser gingen die weissen Nadeln in einen amorphen, violetten Körper über. Vielleicht liegen hier Gemische der verschiedenen metauranooxalsauren Salze vor, welche beim Baryum nicht zu existieren scheinen. Sie enthalten alle neben Strontium noch Alkali oder Ammoniak.

Sowohl die violetten wie auch die weissen Strontiumsalze nehmen beim Erhitzen grüne Farbe an.

8) Calcium-Kaliumsalz der Ortho-Uranooxalsäure.

$$Ur(C_2O_4)_4CaK_2 + 8H_2O.$$

Das Calcium verhält sich der Uranooxalsäure gegenüber ähnlich wie das Strontium. Nur in wenigen Fällen gelang es, einheitliche Präparate zu erhalten, meistens dagegen bildeten sich Gemische mehrerer Krystallformen, welche mit den Strontiumverbindungen grosse Aehnlichkeit haben.

[1]) Ann. 233. 143.

Versetzt man eine concentrierte Lösung von orthouranooxalsaurem Kalium mit soviel Chlorcalciumlösung, dass noch Kaliumsalz im Ueberschuss bleibt, so fällt ein schönes, rotviolettes, krystallinisches Salz aus. Dasselbe zeichnet sich vor den übrigen uranooxalsauren Salzen der alkalischen Erden dadurch aus, dass es in Wasser etwas löslich ist und aus dieser Lösung unverändert wieder auskrystallisiert. Es verhält sich also wie die Salze der Alkalien und des Ammoniums, nur mit dem Unterschied, dass es viel schwerer löslich ist, als diese. Die Lösung zeigt auch dieselben grünroten Absorptionserscheinungen. Durch Umkrystallisieren konnten recht schöne Krystalle erhalten werden. Es ist analog dem Strontium-Kaliumsalz zusammengesetzt.

Angewandte Substanz:	Gefundenes $Ur_3 O_8$:	Gefundenes Ca O:	Gefundenes $K_2 SO_4$:
0,1659	0,0546	0,0116	0,0340
0,4919	0,1590	0,0352	0,0999
0,2508	—	0,0178	—
0,3560	0,1136	—	—

Angewandte Substanz:	Gebraucht O:
0,1010	0,007356
0,3898	0,02828
0,3728	0,02735
0,2503	Gef. Ca O: 0,0660

$Ur(C_2 O_4)_4 Ca K_2 + 8 H_2 O.$

	% Ur:	% Ca:	% K:	% C:
Berechnet:	28,06	4,69	9,14	11,25
Gefunden:	27,94	4,99	9,19	10,92
„ :	27,44	5,11	9,10	10,88
„ :	27,09	5,07	9,56	11,01
„ :	—			11,30

Die Trennung des Urans vom Calcium geschah wie beim Strontium mittels Quecksilberoxyd. Im Filtrat wurde nach Entfernung des Quecksilbers das Calcium in ammoniakalischer Lösung durch Ammoniumoxalat gefällt und als Ca O gewogen, im Filtrat das Kalium als Sulfat bestimmt.

„Pulver von lila-violetter Farbe, unter dem Mikroskope aus Individuen bestehend, welche dem monoklinen System angehören und nach einer zur Symmetrieebene senkrechten Fläche flach tafelförmig sind. (Fig. 4.)

Der Umriss ist achtseitig mit zwei zu einander senkrechten Richtungen b, c, welche die Winkel der schiefen Richtungen q gerade abstumpfen (diese betragen über c 74°, also 106° über die Symmetrieebene b), — oder der Umriss ist symmetrisch sechsseitig durch Verschwinden von c.

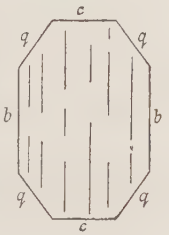


Fig. 4.

Die Auslöschung ist parallel zu b und c; b ist die Richtung kleinerer Fortpflanzungsgeschwindigkeit als c.

Pleochroismus ist sehr intensiv: Die parallel b schwingenden Strahlen sind tief lila-violett gefärbt, diejenigen parallel zu c grünlich.

Im convergenten Lichte beobachtet man schiefen Austritt einer Axe, wodurch die Zugehörigkeit zum monoklinen System dargethan wird.

Spuren von Spaltbarkeit sind parallel der Richtung b.“

9) Calcium-Natriumsalz der Ortho-Uranooxalsäure.

$$Ur\,(C_2\,O_4)_4\,Ca\,Na_2 + 8\,H_2\,O.$$

Die dem vorigen entsprechenden natrium- und ammoniumhaltigen Calciumsalze konnten auf analoge Weise nicht erhalten werden. Dagegen gelang es, das Natriumsalz durch Umsetzung des vorigen Salzes mit Chlornatrium zu erhalten, da dasselbe schwerer löslich ist, wie das Kalium-enthaltende Salz.

Das Calcium-Kaliumsalz wird in heissem Wasser gelöst, und die vom Ungelösten abfiltrierte Lösung mit gesättigter Chlornatriumlösung versetzt. Nach einiger Zeit scheiden sich schöne, hellrothe Krystalle ab, welche das dem vorigen entsprechende Natriumsalz darstellen.

Angewandte Substanz:	Gefundenes $Ur_3 O_8$:	Gefundenes Ca O:	Gefundenes $Na_2 SO_4$:
0,2274	0,0796	0,0157	0,0398
0,1522	0,0521	0,0101	0,0271

Angewandte Substanz:	Gebraucht O:
0,3782	0,02828
0,1638	0,01236

$Ur (C_2 O_4)_4 Ca Na_2 + 8 H_2 O.$

	% Ur:	% Ca:	% Na:	% C:
Berechnet:	29,15	4,87	5,60	11,69
Gefunden:	29,71	4,93	5,67	11,22
„ :	29,06	4,74	5,77	11,32.

„Monoklin, isomorph mit dem vorigen.

Kleine Nadeln (Fig. 5) von ein wenig hellerer Farbe als beim Kaliumsalz. Die Längsrichtung der Nadeln entspricht der Richtung b; die Flächen c fehlen hier, die Nadeln endigen mit den q-Flächen, die sich auf der Querfläche unter 76° schneiden. Die Längsrichtung ist wie die entsprechende b-Richtung des Kaliumsalzes auch hier gegenüber der dazu senkrechten optisch positiv.

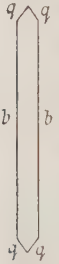


Fig. 5.

Pleochroismus: Parallel zu b lila-violett mit starker Absorption, senkrecht zu b schwach lila, fast farblos. Spaltungsrisse sind auch hier der Richtung b parallel.“

10) Kaliumsalz der ersten Meta-Uranooxalsäure.

$Ur_2 (C_2 O_4)_7 K_6 + 8 H_2 O.$

Dampft man die Lösung von Uranooxalat in Kaliumoxalat auf dem Wasserbade bis fast zur Syrupskonsistenz ein und überlässt die übersättigte Lösung der langsamen Krystallisation, so erhält man das oben beschriebene Salz der Ortho-Uranooxalsäure.

Lässt man dagegen eine verdünnte Lösung im Vacuum eindunsten, so scheiden sich bald lebhaft grüne, prismatische Aggregate ab, welche sich schon im Farbenton, vor allem aber durch ihre grosse, prismatische Krystallform von den später anschiessenden Tafeln des orthouranooxalsauren Kaliums unterscheiden.

Die Analyse zeigt denn auch, dass das Salz pro Uranatom ein halbes Molekül Kaliumoxalat weniger enthält, als das letztere.

Angewandte Substanz:	Gefundenes $U_3 O_8$:	Gefundenes $K_2 SO_4$:	Angewandte Substanz:	Gebraucht O:
0,3488	0,1326	0,1248	0,6104	0,01518

$Ur_2 (C_2 O_4)_7 K_6 + 8 H_2 O.$

	% Ur:	% K:	% C:
Berechnet:	32,52	15,89	11,40
Gefunden:	32,27	16,04	11,11

Dieses Salz zeigt bereits grosse Abweichung von dem Salz der Ortho-Uranooxalsäure. Während letzteres unverändert in Wasser löslich ist und durch Krystallisation wieder daraus gewonnen werden kann, ist das Kaliumsalz der ersten Meta-Uranooxalsäure in Wasser nicht mehr löslich, sondern geht nach weiterer Abspaltung von Kaliumoxalat in das Kaliumsalz der dritten Meta-Uranooxalsäure: $Ur_2 (C_2 O_4)_5 K_2$ über. Umgekehrt löst es sich aber auch wieder in Kaliumoxalat zum Salz der Ortho-Uranooxalsäure.

„Monoklin-prismatisch. (Fig. 6.)

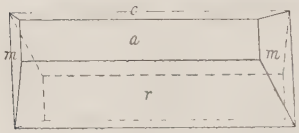


Fig. 6.

$a : b : c = 1{,}588 : 1 : 3{,}332$
$\beta = 94^{\circ}\,57'$.

Beobachtete Formen: a {100}, c {001}, m {110}, r {$\bar{1}$01}.

	Gemessen:	Berechnet:
$a : c = \{100\} : \{001\} =$	$*85^{\circ}\ 3'$	— —
$a : m = \{100\} : \{110\} =$	$*57^{\circ}\,42'$	— —
$c : r = \{001\} : \{\bar{1}01\} =$	$*68^{\circ}\,37'$	— —
$c : m = \{001\} : \{110\} =$	$87^{\circ}\,13'$	$87^{\circ}\,22'$.

Die Krystalle sind von epidotähnlichem Habitus, säulenförmig verlängert nach der Achse b und in der orthodiagonalen Zone auf den Flächen a und r stark gerieft.

Die Farbe ist smaragdgrün, bei Gaslicht dunkler.

Die Spaltbarkeit ist nach der Basis vollkommen.

Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene; auf der Basis tritt am Rande des Gesichtsfeldes gegen {100} eine Axe aus. Doppelbrechung negativ.

Auf dem Orthopinakoid weist die Richtung b grössere Fortpflanzungsgeschwindigkeit und die dazu parallel schwingenden Strahlen grünlichgelbe Farbe mit kleinerer Absorption auf, die dazu senkrechten sind gelblichgrün und mehr absorbirt. Auf der Basis hat die Richtung b kleinere Fortpflanzungsgeschwindigkeit, als die dazu senkrechte Richtung a. Die zu ihr parallelen Strahlen sind grün mit grösserer, die zu a parallel schwingenden gelblichgrün mit kleinerer Absorption; es kommt somit der Axe c die kleinste, der Axe a die grösste Absorption zu.

Spezifisches Gewicht = 2,603 bei 16° C.“

Das Natrium- und Ammoniumsalz der ersten Meta-Uranooxalsäure ist nicht erhalten worden.

11) Saures Calciumsalz der zweiten Meta-Uranooxalsäure.

$Ur_2 (C_2 O_4)_6 Ca H_2 + 24 H_2 O.$

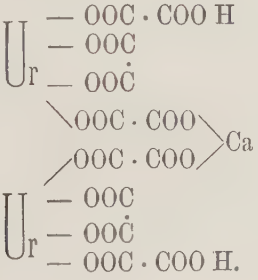
Die zweite Meta-Uranooxalsäure hat einen Vertreter bisher nur unter den Calciumsalzen gefunden. Versetzt man eine von Alkali- und Ammonsalz freie, salzsaure Uranochloridlösung, wie man sie durch Reduktion von Uranylacetat mit Kupfer und Salzsäure erhält, mit Calciumchloridlösung und Oxalsäure, so scheiden sich feine weisse Nadeln ab, welche, auf Thon getrocknet, sich zu einer filzigen Masse zusammensetzen. Wie die mikroskopische Untersuchung zeigt, besteht der Körper aus einheitlichen Krystallen und zwar aus einzelnen oder büschelförmig vereinigten langen Nadeln.

Angewandte Substanz:	Gefundenes $U_3 O_8$:	Gefundenes Ca O:	Angewandte Substanz:	Gebraucht O:
0,1244	0,0462	0,0120	0,1912	0,012930
0,1352	0,0506	0,0136	0,1296	0,008893
0,1370	0,0512	—		

$Ur_2 (C_2 O_4)_6 Ca H_2 + 24 H_2 O.$

	% Ur:	% Ca:	% C:
Berechnet:	32,00	2,67	9,62
Gefunden:	31,52	2,84	10,15
„ :	31,77	2,96	10,29
„ :	31,72.		

Die Konstitutionsformel dieses Salzes könnte etwa folgendermassen aufgestellt werden:



Für die saure Natur dieses Salzes spricht deutlich folgende Reaktion. Digeriert man dasselbe mit einer gesättigten Chlornatriumlösung, so scheiden sich allmählig Krystalle ab von dem Aussehen des oben beschriebenen Calcium-Natriumsalzes, vermischt mit anderen Krystallen, welche nicht isoliert werden konnten, während die überstehende Flüssigkeit saure Reaktion annimmt. Mit einer Chlorkaliumlösung digeriert, bilden sich nicht die analogen Krystalle des Calciumkaliumsalzes, sondern zum grössten Teil schöne, grüne Krystalle, welche ebenfalls nicht isoliert werden konnten; die überstehende Flüssigkeit reagiert auch hier, allerdings nur schwach, sauer.

Auffällig ist die weisse Farbe dieses Uranosalzes. Doch auch bei ihm lassen sich die der Uranooxalsäure so eigentümlichen, grünen und roten Farben zeigen. Beim Erhitzen mit Wasser nimmt es nämlich rötliche Farbe an und beim Erhitzen im Luftbad wird es wie alle anderen uranooxalsauren Salze der alkalischen Erden grün.

Gemeinsam ist auch allen letzteren Salzen, sowohl den rotvioletten, wie den weissen, dass sie abends bei Licht betrachtet, lebhaft grün aussehen, sodass man ganz andere Körper vor sich zu haben glaubt.

Salze der dritten Meta-Uranooxalsäure.

Die weitere Hydrolyse der Uranooxalsäure geht in schwach saurer Lösung vor sich. Wenn man Lösungen eines orthouranooxalsauren Salzes mit verdünnter Salzsäure versetzt, scheidet sich ein graugrüner Körper ab, der unter dem Mikroskop betrachtet, in Gestalt von feinen, prismatischen Nadeln erscheint. Er ist jedoch nicht sehr beständig. Wenn man ihn mit der überstehenden Lösung kurze Zeit erwärmt, geht er in das grüne, normale Uranooxalat über.

Sehr schön ist dieser Uebergang zu beobachten, wenn man von dem graugrünen Niederschlag abdekantirt und ihn mit viel Wasser übergiesst. Zunächst setzt er sich unverändert

zu Boden. Nach längerem, ruhigen Stehen (etwa 12 bis 24 Stunden), bemerkt man unten am Boden das lebhaft grüne Uranooxalat und darüber eine weisse Decke von Alkalioxalat, welches abgespalten worden ist und dann allmählig, oder beim Umrühren sofort, in Lösung geht. Ebenso findet die Abspaltung des letzten Moleküls Alkali- oder Ammoniumoxalat statt, wenn man das Salz mit Wasser auf dem Filter auswäscht.

Man muss also, um die Salze der dritten Metasäure zu erhalten, die verdünnte Lösung des orthouranooxalsauren Salzes mit verdünnter Salzsäure versetzen, den entstandenen Niederschlag sofort auf einer Nutsche völlig absaugen und, ohne ihn auszuwaschen, auf Thon trocknen. Wenn man schnell arbeitet, kann man auf diese Weise die Salze ohne Beimengung von Uranooxalat erhalten, welches sich unter dem Mikroskop leicht als würfelähnlicher Krystall neben den feinen Prismen erkennen lässt.

Ich untersuchte auch das Verhalten der orthouranooxalsauren Salze gegenüber anderen Säuren. Verdünnte Schwefelsäure liefert dieselben Niederschläge. Auch mit verdünnter Salpetersäure lassen sie sich ausfällen, nur tritt bei längerer Berührung mit derselben, schneller beim Erwärmen, Oxydation zu Uranylsalz ein. Oxalsäure und Essigsäure fällen in der Kälte nicht, dagegen tritt beim Erwärmen die gleiche Fällung ein. Gleichzeitige Anwendung von Oxalsäure und Salzsäure liefert saure Salze.

Kohlensäure ruft keine Veränderung in der Lösung hervor, selbst nicht nach längerem Einleiten in der Wärme. Phosphorsäure, phosphorige und unterphosphorige Säure rufen zunächst eine blaugrüne Färbung der Lösung hervor; beim längeren Stehen, oder beim Erwärmen treten Niederschläge von blaugrüner Farbe auf. Dieselben enthalten neben Oxalsäure noch die betreffende Säure des Phosphors und sind complexe Verbindungen anderer Art, welche später behandelt werden sollen.

12) Freie dritte Meta-Uranooxalsäure.

$Ur_2 (C_2 O_4)_5 H_2 + 8 H_2 O$.

Bemerkenswert ist, dass auch die freie Säure $Ur_2 (C_2 O_4)_5 H_2$ existiert, während die übrigen Uranooxalsäuren nicht in freiem Zustande erhalten worden sind. Der Grund ist vielleicht darin zu sehen, dass sie sich dem beständigen Endprodukt $Ur (C_2 O_4)_2$ bereits sehr genähert hat und als saures Uranosalz der Oxalsäure, welche ja gern saure Salze bildet, angesehen werden kann. Man erhält den Körper, wenn man eine salzsaure Uranochloridlösung mit überschüssiger Oxalsäure versetzt, den entstandenen Niederschlag absitzen lässt, auf der Nutsche absaugt und auf Thon trocknet. Das Uranochlorid darf kein Alkali- oder Ammoniumsalz enthalten, da letztere sonst an der Salzbildung teilnehmen. Behandeln mit Wasser oder verdünnten Säuren führt den Körper ebensowie seine Salze in das gewöhnliche Uranooxalat über, indem Oxalsäure abgespalten wird.

Angewandte Substanz:	Gefundenes $Ur_3 O_8$:	Angewandte Substanz:	Gefundenes Ca O:
0,5232	0,2762	0,4752	0,1234
0,3575	0,1895	0,4726	0,1250

$Ur_2 (C_2 O_4)_5 H_2 + 8 H_2 O$.

	% Ur:	% C:
Berechnet:	44,98	11,27
Gefunden:	44,81	11,13
„ :	44,99	11,34.

13) Kaliumsalz der dritten Meta-Uranooxalsäure.

$Ur_2 (C_2 O_4)_5 K_2 + 8 H_2 O$.

Darstellung wie oben angegeben. Graugrüne kleine Prismen.

Angewandte Substanz:	Gefundenes $Ur_3 O_8$:	Gefundenes $K_2 SO_4$:	Angewandte Substanz:	Gebraucht O:
0,3114	0,1542	0,0476	0,2201	0,01552

$Ur_2(C_2O_4)_5K_2 + 8H_2O$.

	% Ur:	% C:	% K:
Berechnet:	41,99	10,52	6,84
Gefunden:	42,03	10,57	6,85

14) Natriumsalz der dritten Meta-Uranooxalsäure.
$U_2(C_2O_4)_5Na_2 + 8H_2O$.

Darstellung wie beim Kaliumsalz. Besteht ebenfalls aus kleinen, grauen Prismen.

Angewandte Substanz:	Gefundenes U_3O_8:	Gefundenes Na_2SO_4:	Angewandte Substanz:	Gefundenes CaO:
0,2227	0,1135	0,0296	0,3162	0,0796

$Ur_2(C_2O_4)_5Na_2 + 8H_2O$.

	% Ur:	% C:	% Na:
Berechnet:	43,19	10,82	4,15
Gefunden:	43,26	10,79	4,31.

15) Ammoniumsalz der dritten Meta-Uranooxalsäure.
$U_2(C_2O_4)_5(NH_4)_2 + 8H_2O$.

Darstellung und Aussehen analog den beiden vorigen.

Angewandte Substanz:	Gefundenes U_3O_8:	Angewandte Substanz:	Gefundenes Pt:
0,1534	0,0800	0,3837	0,0696

Angewandte Substanz:	Gebraucht O:
0,2957	0,0217

$Ur_2(C_2O_4)_5(NH_4)_2 + 8H_2O$.

	% Ur:	% C:	% NH_4:
Berechnet:	43,59	10,92	3,28
Gefunden:	44,26	11,01	3,35.

16) Saures Ammoniumsalz der dritten Meta-Uranooxalsäure.

$Ur_2 (C_2 O_4)_5 (NH_4) H + 8 H_2 O.$

Wenn man eine sehr verdünnte Lösung von orthouranooxalsaurem Ammonium in der Kälte mit Salzsäure und einem grossen Ueberschuss von Oxalsäure versetzt, erhält man einen grauweissen Niederschlag, der aus langen, feinen Nadeln besteht. Auch dieses Salz geht beim Behandeln mit Wasser in Uranooxalat über.

Angewandte Substanz:	Gefundenes $U_3 O_8$:	Angewandte Substanz:	Gefundenes Pt:
0,6440	0,3382	0,3560	0,0304
0,4062	0,2100	0,2062	0,0214

Angewandte Substanz:	Gefundenes Ca O:
0,7328	0,1930
0,2692	0,0712

$Ur_2 (C_2 O_4)_5 (NH_4) H + 8 H_2 O.$

	% Ur:	% C:	% NH_4:
Berechnet:	44,27	11,09	1,66
Gefunden:	44,57	11,29	1,58
„ :	44,88	11,34	1,92

Alle diese Salze der dritten Meta-Uranooxalsäure zeigen graugrüne Farbe, welche beim Erhitzen auf ca. 100° in blassrosa übergeht. Beim Erkalten an der Luft tritt die grüne Farbe wieder ein.

Aufbau der Reihe durch Oxalsäure-Anlagerung.

Dieselbe Reihe von Verbindungen, die als Hydrolysationsprodukte der orthouranooxalsauren Salze erhalten wurden, lässt sich darstellen, wenn man von dem letzten Gliede, dem Uranooxalat, ausgeht. Es ist schon gesagt worden, dass dieses sich

in Alkalioxalat auflöst zum Anfangsglied $Ur(C_2O_4K)_4$. Diese Auflösung geht natürlich über die dazwischen stehenden Glieder hinweg, da ein Molekül Oxalsäure nach dem andern aufgerichtet wird. In der That lassen sich die Uebergangsprodukte auch fassen. Uebergiesst man Uranooxalat mit Kaliumoxalatlösung, so verwandelt sich das lebhaft grüne Salz fast augenblicklich in ein graues Pulver von dem Aussehen des Salzes $Ur_2(C_2O_4)_5K_2$, also des nächst höheren Gliedes. Bei genügender Menge von Kaliumoxalat findet natürlich weitere Einwirkung statt unter Lösung zum höchsten Gliede der Reihe; dagegen kann man $Ur(C_2O_4)_2$ fast quantitativ in $Ur_2(C_2O_4)_5K_2$ umwandeln, wenn man berechnete Mengen von ersterem und von Kaliumoxalat mit wenig Wasser angefeuchtet auf einander einwirken lässt:

$$2\left\{Ur\begin{matrix}-OOC\\-OO\dot{C}\\-OOC\\-OO\dot{C}\end{matrix}\right\}+\begin{matrix}COOK\\\dot{C}OOK\end{matrix}=\begin{matrix}Ur\begin{matrix}-OOC\cdot COOK\\-OOC\\-OO\dot{C}\end{matrix}\\\diagdown OOC\\\diagup OO\dot{C}\\Ur\begin{matrix}-OOC\\-OO\dot{C}\\-OOC\cdot COOK\end{matrix}\end{matrix}$$

Auch die Bildung des ersten metauranooxalsauren Salzes: $Ur_2(C_2O_4)_7K_4$ kann durch Anlagerung von Kaliumoxalat an die niederen Glieder der Reihe erfolgen. Man kann dieses beobachten, wenn man eine grössere Menge Uranooxalat mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge Kaliumoxalatlösung übergiesst. Zunächst verwandelt sich das Uranooxalat wieder in das graue $Ur_2(C_2O_4)_5K_2$, während ein Teil als $Ur(C_2O_4)_4K_4$ mit grünroter Farbe gelöst darüber steht. Lässt man Niederschlag und Lösung einige Tage ruhig stehen, so scheiden sich an der Berührungsstelle beider die oben beschriebenen

Krystalle von $Ur_2 (C_2 O_4)_7 K_4$ ab, so dass jetzt drei verschiedene Glieder der Reihe sich über einander befinden: unten graues Pulver von $Ur_2 (C_2 O_4)_5 K_2$, darüber grüne Krystalle von $U_2 (C_2 O_4)_7 K_4$ und oben eine Lösung von $Ur (C_2 O_4)_4 K_4$.

Verhalten der Uranooxalsäure gegen andere Metalle.

Salze der Uranooxalsäure anderer Metalle konnten nicht erhalten werden. Versetzt man die Lösung von orthouranooxalsaurem Alkali mit irgend einem Metallsalz, z. B. mit Ferrosulfat, Magnesiumsulfat, Zinksulfat, Kupfersulfat, so traten Niederschläge ein, welche Gemische von Metallsalzen der Uranooxalsäure mit Metalloxalaten zu sein schienen; versuchte man aber die ersteren zu isolieren, indem man mit Salzsäure die letzteren in Lösung brachte, so zersetzten sich auch die ersteren unter Abscheidung von Uranooxalat. Silbernitrat wurde beim Erwärmen zu metallischem Silber reduciert, welches sich als Spiegel abschied. Versuche, Lösungen von uranooxalsauren Salzen als Entwickler für photographische Platten anzuwenden, lieferten dagegen kein Resultat.

Verbindungen von Uranooxalsäureresten mit Säuren.

In den bisher betrachteten Verbindungen spielte die Vereinigung von Uran mit Oxalsäure die Rolle einer Säure, welche mit Alkalien, Ammonium und alkalischen Erden Salze bildet. Mit der Anzahl der Säurereste wächst die Acidität der Säure bis zur Orthouranooxalsäure, während auf der andern Seite als Endglied das neutrale Uranooxalat steht. Man kann jedoch eine Anzahl von Verbindungen noch als eine Fortsetzung dieser Reihe über das neutrale Glied hinaus betrachten, worin ein Rest der Uranooxalsäure einen basischen Charakter annimmt und mit Säuren — allerdings nur mit starken — Verbindungen eingeht. Derartige Verbindungen sind bereits von Kohlschütter[1])

[1]) Ann. 34. 3621.

beschrieben worden. Um in die Konstitution der oxalsäurereicheren Verbindungen und in den Mechanismus ihrer Bildung einen Einblick zu gewinnen, sollte versucht werden, auch an das beständigste der erwähnten Verbindungen, das Oxalouranosulfat, Alkalioxalat anzulagern. Die Verbindung wurde daher aufs neue hergestellt und analysiert.

17) Oxalouranosulfat.

$Ur(C_2O_4)SO_4 + 8H_2O$.

Man löst Uranooxalat in concentrierter Salzsäure unter Erwärmen und versetzt die hellgrüne Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure. Eine bisweilen anfangs entstehende pulverige Fällung geht nach einiger Zeit in einen krystallinischen Niederschlag von dunkelgrüner Farbe über. Derselbe löst sich in Salzsäure, ist dagegen gegen Salpetersäure sehr beständig. Selbst rauchende Salpetersäure ist erst nach längerem Erwärmen imstande, den Körper zu Uranylsalz zu oxydieren.

Angewandte Substanz:	Gefundenes U_3O_8:	Angewandte Substanz:	Gefundenes $BaSO_4$:
0,2740	0,1622	0,2418	0,1188

Angewandte Substanz:	Gebraucht O:
0,1794	0,0058896

$Ur(C_2O_4)(SO_4) + 3H_2O$.

	% Ur:	% C:	% S:
Berechnet:	50,16	5,03	6,70
Gefunden:	49,68	4,92	6,74

„Dunkel seladongrünes Pulver; unter dem Mikroskop lassen sich sechsseitig-tafelförmige, nach der Richtung b verlängerte Individuen beobachten. (Fig. 7).

Spaltrisse gehen parallel zur Richtung a.

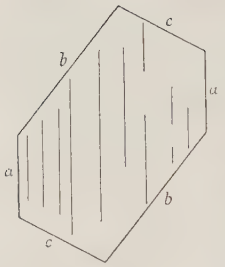


Fig. 7.

Die ebenen Winkel der Tafeln sind:

$$a : b = 140^0, \quad a : c = 117^0.$$

Die Auslöschung ist ungefähr parallel zu a, die dazu parallel schwingenden Strahlen sind bräunlich und stärker absorbiert, die dazu senkrechten grün und heller. Die Schwingungen parallel der Richtung a haben kleinere Fortpflanzungsgeschwindigkeit, als die darauf senkrechten."

Die erhoffte Anlagerung von Alkalioxalat erfolgte nicht. So beständig das Salz gegen andere, namentlich oxydierende Agentien ist, so leicht wird es durch Kaliumoxalat zersetzt. Der Reaktionsverlauf mit berechneten Mengen des letzteren lässt sich genau in folgende Gleichungen fassen:

1) $4\,Ur(C_2O_4)SO_4 + 2(C_2O_4K_2) = 3\,Ur(C_2O_4)_2 + Ur(SO_4)_2 + 2\,K_2SO_4.$

2) $Ur(C_2O_4)SO_4 + C_2O_4K_2 = Ur(C_2O_4)_2 + K_2SO_4.$

3) $2\,Ur(C_2O_4)SO_4 + 3(C_2O_4K_2) = Ur_2(C_2O_4)_5K_2 + 2\,K_2SO_4.$

4) $Ur(C_2O_4)SO_4 + 3(C_2O_4K_2) = Ur(C_2O_4)K_4 + K_2SO_4.$

Im letzten Falle, sowie beim Ueberschuss vom Kaliumoxalat trat völlige Lösung und Umwandlung in orthouranooxalsaures Salz ein.

18) Kaliumsalz der vierten Meta-Uranooxalsäure.

$$Ur_2(C_2O_4)_4OK_2 + 7\,H_2O.$$

Uranooxalat wurde mit einer concentrierten Kaliumsulfatlösung digeriert, worauf nach längerem Stehen, schneller beim Erwärmen auf dem Wasserbad ein lebhaft zeisiggrüner, mikrokrystallinischer Körper sich bildete, während die überstehende Flüssigkeit eine saure Reaktion annahm.

Angewandte Substanz:	Gefundenes $Ur_3 O_8$:	Gefundenes $K_2 SO_4$:	Angewandte Substanz:	Gebraucht O:
0,1506	0,0810	0,0250	0,1676	0,01037
0,2187	0,1174	0,0364	0,1552	0,00957

Angewandte Substanz:	Gefundenes Ca O:	Angewandte Substanz:	Wasserverlust:
0,1286	0,0280	0,2338	0,0274

$Ur_2 O (C_2 O_4)_4 K_2 + 7 H_2 O$.

	% Ur:	% K:	% C:	% $H_2 O$:
Berechnet:	45,58	7,42	9,13	11,99
Gefunden:	45,65	7,44	9,28	11,72.
„ :	45,56	7,46	9,25	
„ :			9,33	

Dasselbe Salz erhielt ich auch, wenn ich Kaliumchlorid statt Kaliumsulfat verwendete.

19) Ammoniumsalz der vierten Meta-Uranoxalsäure.

Darstellung und Aussehen analog dem Kaliumsalz.

Angewandte Substanz:	Gefundenes $Ur_3 O_8$:	Angewandte Substanz:	Gefundenes Pt:
0,2351	0,1302	0,4668	0,0842

Angewandte Substanz:	Gebraucht O:
0,2060	0,01282.

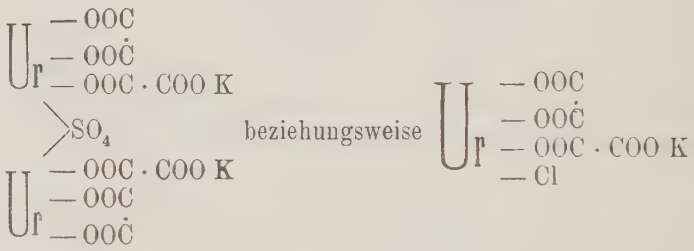
$Ur_2 O (C_2 O_4)_4 (NH_4)_2 + 7 H_2 O$.

	% Ur:	% NH_4:	% C:
Berechnet:	47,47	3,57	9,51
Gefunden:	47,01	3,33	9,34.

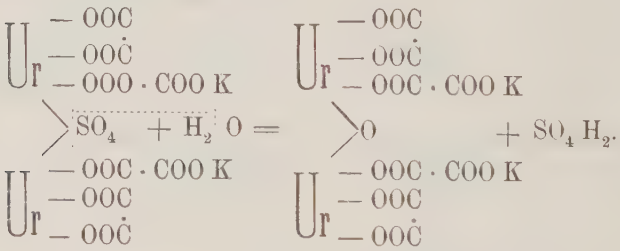
Ebenso trat die Reaktion mit den Chloriden der alkalischen Erden ein. Die auffallende Thatsache, dass aus zwei normalen, gesättigten Salzen, wie Uranooxalat und Kaliumsulfat,

ein dritter Körper unter Austritt freier Säure entsteht, lässt sich nur dadurch mit der für die Bildung der übrigen, besprochenen Verbindungen gegebenen Erklärung in Uebereinstimmung bringen, dass man ebenso wie den Kaliumoxalat-Molekülen auch den Kaliumsulfat-Molekülen eine „aufrichtende“ Wirkung auf die Oxalsäurereste des Uranooxalates zuschreibt.

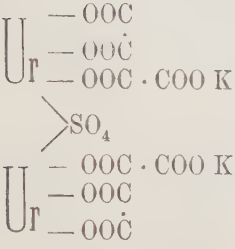
Es würde sich also zunächst ein Körper:



bilden, der alsbald durch Hydrolyse Säure abspaltet und die fragliche Verbindung liefert:



Auf diese Weise lässt sich die saure Reaktion der Flüssigkeit erklären, ebenso die Thatsache, dass dieser Körper, abweichend von den übrigen Uranooxalaten, in überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure, besonders beim Erwärmen in Lösung geht. Es lässt sich vermuten, dass die Lösung die Schwefelsäureverbindung:



enthält, doch liess sie sich nicht aus der Lösung isolieren.

Wenn sich also die Bildung der Verbindungen $U_2 O (C_2 O_4)_4 R_2$ auch durch Annahme einer Aufrichtung von Oxalsäureresten durch Einwirkung neutraler Salze wie $SO_4 K_2$ und K Cl aus der Valenzlehre erklären lässt, so erscheint eine derartige Wirkung doch sehr ungewöhnlich, und gerade diese Verbindungen deuten darauf hin, dass zur Erklärung solcher Verbindungen mit aufgerichteten Säureresten andere Gesichtspunkte hinzugenommen werden müssen.

20) Phosphorsäure-Verbindung der Uranooxalsäure.
$Ur (C_2 O_4) (P O_4)_2 H_3 (NH_4)$.

Während Salzsäure und Schwefelsäure aus orthouranooxalsauren Salzen als Endprodukt reines Uranooxalat lieferten, fällt Phosphorsäure daraus ein saures Salz, welches neben Oxalsäure noch Phosphorsäure enthält. Zunächst entsteht ein gequollener, blaugrüner Niederschlag, der nach längerem Stehen in einen mikrokrystallinischen Körper von gleicher Farbe übergeht. Derselbe ist gegen Wasser vollkommen beständig und spaltet selbst beim Kochen mit Wasser keine Phosphorsäure ab. Auffallend ist seine saure Natur, welche ihn sogar gegen Alkalicarbonat beständig macht, wodurch sonst alle anderen Uranooxalsäureverbindungen zersetzt werden. Uebergiesst man ihn in der Kälte vorsichtig mit Sodalösung, so bildet sich unter schwacher Kohlensäure-Entwicklung eine smaragdgrüne

Lösung. Erwärmt man dieselbe, oder giebt man Sodalösung im Ueberschuss zu, so tritt Zersetzung ein. Versuche, durch langsames Eindunsten oder durch Fällen mit Alkohol das in der Lösung enthaltene Salz zu gewinnen, lieferten kein Resultat.

Angewandte Substanz:	Gefundenes $U_3 O_8$:	Gefundenes $Mg_2 P_2 O_7$:	Angewandte Substanz:
0,1600	0,0838	0,0648	0,2820
0,1416	0,0738	0,0583	0,2770

Gefundenes Pt:	Angewandte Substanz:	Gebraucht O:
0,0502	0,1248	0,003984
0,0604	0,2702	0,008146

$Ur(C_2 O_4)(P\dot{O}_4)_2 H_3 (NH_4)$.

	% Ur:	% P:	% C:	% NH_4:
Berechnet:	44,48	11,51	4,46	3,35
Gefunden:	44,30	11,28	4,80	3,29
„ :	44,24	11,46	4,52	4,03

Die Trennung des Urans von der Phosphorsäure geschah nach einer neuen Methode, welche im nächsten Abschnitt beschrieben wird.

Verbindungen der phosphorigen und unterphosphorigen Säure mit Uranooxalsäure.

Auch die phosphorige und unterphosphorige Säure liefern mit orthouranooxalsauren Salzen keine Fällung von Uranooxalat. Es tritt vielmehr in der Kälte eine blaugrüne Färbung ein und beim Erwärmen flockige Niederschläge von demselben Aussehen, wie der mit Phosphorsäure entstandene. Dagegen konnten keine analysierbaren, krystallinischen Körper erhalten werden.

III. Neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Urans.

Fällung mit Oxalsäure nach voraufgegangener Reduktion mit Zink und Salzsäure.

Die gewöhnlichste und brauchbarste Methode zur quantitativen Bestimmung des Urans ist die Fällung mit Schwefelammonium. Nur bei Gegenwart von alkalischen Erden ist die Methode weniger zu empfehlen, weil dieselben leicht in den Niederschlag mitgerissen werden, was daran zu erkennen ist, dass das Endprodukt nach dem Glühen nicht reines U_3O_8 von grünschwarzer Farbe ist, sondern mit orangegelbem Uranat verunreinigt ist. Für diesen Fall hat Alibegoff[1]) eine Fällung des Urans mit reinem Quecksilberoxyd vorgeschlagen, welche gute Resultate lieferte.

Eine dritte Uranbestimmung haben Bélohonbek[2]) und Zimmermann[3]) angegeben, welche darin besteht, dass das Uranylsalz mit Zink und Schwefelsäure reduciert wird, und das entstandene Uranosalz mit Permanganat titriert wird. Diese Methode schliesst natürlich die Anwesenheit von anderen reducierbaren Substanzen, namentlich Eisen, aus. Diesen Nachteil zeigt nicht die neue Methode, die ich vorschlagen möchte.

Dieselbe beruht auf der Unlöslichkeit des Uranooxalates in Wasser und verdünnten Säuren. Der Niederschlag ist körnig-krystallinisch, weshalb er sich sehr gut filtrieren und

---

[1]) Ann. 233. 143.

[2]) Journ. f. pr. Chem. 99. 231. und Zeitschr. f. anorg. Chem. 6. 120.

[3]) Ann. 213. 285.

auswaschen lässt, ein besonderer Vorteil vor der Schwefelammoniummethode. Ausgeschlossen ist diese Methode natürlich bei Gegenwart von seltenen Erden, welche ebenfalls als Oxalate in saurer Lösung ausfallen würden.

Die Ausführung der Bestimmung gestaltet sich in folgender Weise: Das zu bestimmende Uranylsalz wird in Wasser oder Salzsäure gelöst und die Lösung mit granuliertem oder Stangenzink und verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure reduciert. Man nimmt die Reduktion am besten in einem kleinen Kölbchen vor, welches mit einem Bunsenschen Ventil verschlossen ist. Man erwärmt so lange auf dem Wasserbade oder auf einer Asbestplatte, bis die gelbe Farbe der Uranylsalzlösung in eine grüne mit einem Stich ins Blaue übergegangen ist. Mit einiger Uebung ist dieser Punkt sehr leicht zu erkennen. Will man ganz sicher gehen, so kann man die Reduktion bis zur Bildung des hyazinthroten Subchlorürs fortsetzen. Man lässt nun erkalten, wobei das Bunsenventil vor Zutritt der Luft schützt. Nach dem Erkalten setzt man eine genügende Menge concentrierte Oxalsäurelösung zu, worauf eine ziemlich voluminöse, graugrüne Fällung eintritt. Dieselbe ist noch zinkhaltig; wahrscheinlich liegt ein Zinksalz einer Uranooxalsäure vor. Denn wenn man dieselbe abfiltriert und verglüht, bekommt man ein Gemisch von Uranooxyduloxyd und Zinkoxyd. Man verdünnt daher die salzsaure Flüssigkeit — ca. 100 bis 150 ccm — indem man sie samt Niederschlag in ein Jenaer Becherglas von 1 L Inhalt giesst, sorgfältig ausspült und dann auf 500 bis 800 ccm verdünnt. In dieser verdünnten, salzsauren Flüssigkeit tritt nun die hydrolytische Abspaltung von reinem Uranooxalat ein, welches durch seine lebhaft grüne Farbe und krystallinische Beschaffenheit deutlich von dem ersten grauen Niederschlag unterschieden werden kann. Erfolgt der Uebergang nicht sofort, so erwärmt man auf dem Wasserbad, wenn nötig unter Zusatz von weiterer verdünnter Salzsäure. Nach zwölf-

stündigem Stehen bringt man den Niederschlag aufs Filter. Gewöhnlich haftet er lose an der Glaswand an, von welcher er mit Hülfe einer Gummifahne leicht entfernt werden kann. Nach völligem Auswaschen wird der Niederschlag bei 100° getrocknet und samt Filter in einem Platintiegel verglüht. Es ist nicht ratsam, das Uranooxalat vom Filter zu entfernen und letzteres für sich zu veraschen, da der krystallinische, trockne Niederschlag sehr spröde ist und infolgedessen leicht abspringt. Das beim Glühen erhaltene Uranoxyduloxyd hat gewöhnlich sofort Gewichtskonstanz.

Zum Vergleiche wurden mit derselben Lösung die verschiedenen Methoden neben einander ausgeführt und ergaben gleich gute Resultate. Als Versuchspräparat diente Uranylammoniumcarbonat, $UrO_2CO_3 \cdot 2(NH_4)_2CO_3$, welches vor den andern Uranylsalzen den Vorzug hat, dass es sehr leicht rein erhalten werden kann. Durch einfaches Glühen wurde dieses in Uranoxyduloxyd übergeführt und der Urangehalt = 45,56% gefunden. Von diesem Salz wurden Lösungen hergestellt und der Analyse durch die verschiedenen Methoden unterworfen. Zwei Versuchsreihen sind unter I und II angeführt.

I. 100 ccm enthalten 2,3412 g $UrO_2CO_3 \cdot 2(NH_4)_2CO_3$
angewandt: 10 ccm = 0,1071 g Uran.

	U_3O_8	% Uran
Berechnet	—	45,75
Durch Glühen gefunden	—	45,56
Mit Schwefelammonium gefällt	0,1250	45,32
Mit Oxalsäure gefällt: a) in reducierter, schwefelsaurer Lösung	0,1248	45,25
Mit Oxalsäure gefällt: b) in reducierter, salzsaurer Lösung	0,1254	45,46
Mit Permanganat titriert	—	45,44

II. 100 ccm enthalten 1,7773 g Ur $O_2 CO_3 \cdot 2 (NH_4)_2 CO_3$ angewandt: 10 ccm = 0,0813 g Uran.

	$U_3 O_8$	% Uran
Berechnet	—	45,75
Durch Glühen gefunden	—	45,56
Mit Oxalsäure gefällt: a) in reducierter schwefelsaurer Lösung . . .	0,0951	45,42
Mit Oxalsäure gefällt: b) in reducierter salzsaurer Lösung	0,0961	45,89
Mit Permanganat titriert	—	45,84

Wie ersichtlich, stimmen die Zahlen der Oxalsäuremethode am besten mit der genauen Permanganattitration überein.

Bestimmung von Uranosalz neben Uranylsalz.

Von besonderer Bedeutung für die Oxalsäure-Methode ist die Möglichkeit, Uranosalz neben Uranylsalz zu bestimmen. In vielen Fällen lässt sich zwar diese Bestimmung auch durch Titration mit Permanganat ausführen, in anderen Fällen, z. B. bei Gegenwart von Salzsäure, wo die Titrationsmethode versagt, wäre es die einzig mögliche Methode.

Zum Vergleiche wurde eine beliebige Uranylsalzlösung mit Zink und Schwefelsäure unvollständig reduciert, sodass Uranosalz neben Uranylsalz in einer Lösung vorhanden war. Von dieser Lösung wurden 100 ccm mit Permanganat titriert und ebensoviel mit Oxalsäure versetzt. Die Resultate waren folgende:

Die Titration ergab: 0,1085 vierwertiges Uran,
die Oxalsäurefällung: 0,1086 „ „ .

Oxalsäurefällung nach Reduktion mit hydroschwefliger Säure.

Die Methode wird bedeutend vereinfacht, wenn man als Reduktionsmittel hydroschwefligsaures Natrium anwendet, welches man nach der von Bernthsen[1]) angegebenen Methode rein erhalten kann. Versetzt man eine schwachsaure Uranylsalzlösung mit einer concentrierten Lösung dieses Salzes, so tritt zunächst eine braune Färbung der Flüssigkeit ein, die aber bald einer grünen Platz macht, die Reduktion ist also vollzogen. Giebt man nun Oxalsäure und etwas Salzsäure zu, so wird alles Uran ausgefällt, und zwar zunächst als natriumhaltiges Oxalat, $Ur_2 (C_2 O_4)_5 Na_2$, von grauer Farbe. Beim Verdünnen mit viel Wasser und Erwärmen geht dieses dann, wie schon früher gezeigt wurde, in das grüne Uranooxalat über. Störend wirkt bisweilen der mitausfallende Schwefel, welcher den Uebergang des grauen Salzes in das grüne verdeckt. Doch dieser erfolgt leicht, wenn die Fällung in concentrierter Lösung und in der Kälte ausgeführt wird. Ist dagegen die Lösung verdünnt und wird die Fällung in der Hitze vorgenommen, so fällt das graue Salz krystallinisch aus und zersetzt sich etwas langsamer. Würde nun der natriumhaltige Niederschlag aufs Filter gebracht und mit Wasser ausgewaschen, so träte die Natriumoxalat-Abspaltung auf dem Filter ein. Dabei könnte dieses Natriumoxalat geringe Mengen Uranooxalat zu dem löslichen orthouranooxalsauren Natrium auflösen, sodass die gefundene Uranmenge etwas zu klein ausfiele. Deshalb ist wünschenswert, die Ausfällung von Schwefel zu verhindern, sodass man sich überzeugen kann, dass der Uebergang von Uranonatriumoxalat in Uranooxalat thatsächlich erfolgt ist, was unter normalen Verhältnissen sehr leicht zu erkennen ist.

---

[1]) loc. cit.

Die Abscheidung von Schwefel erfolgt nun meistens dann, wann man die Salzsäure zusetzt, welche nötig ist, um die Fällung des Uranooxalates quantitativ zu machen und die Abspaltung des Natriumoxalates herbeizuführen. Die Ursache der Schwefelabscheidung ist das Zusammentreffen des entstandenen Schwefelwasserstoffes mit der durch Säurezusatz freiwerdenden hydroschwefligen Säure. Entfernt man also vor dem Zusatz der Salzsäure den ersteren durch Kochen, so verhindert man dadurch die Schwefelabscheidung. Zur Ausführung der Bestimmung verfährt man daher am besten folgendermassen:

Die Lösung des Uranylsalzes wird mit einer genügenden Menge möglichst concentrierter Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium versetzt und so lange zum Sieden erhitzt, bis kein Geruch nach Schwefelwasserstoff mehr zu bemerken ist. Dann kühlt man schnell ab und versetzt mit gesättigter Oxalsäurelösung, bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Darauf verdünnt man die Flüssigkeit mit viel Wasser, setzt verdünnte Salzsäure zu und erwärmt so lange auf dem Wasserbade, bis der voluminöse, graue Niederschlag in einen feinen, krystallinischen, grünen übergegangen ist. Dann dekantiert man auf ein Filter, bringt zum Schluss den Niederschlag auf dasselbe, wäscht ihn mit Wasser, trocknet ihn bei 100° und verglüht ihn samt Filter in einem gewogenen Platintiegel.

Analytische Belege: Zur Untersuchung diente eine Lösung von Uranylacetat, welche in 10 ccm 0,2551 Substanz enthielt. Angewandt wurden je 10 ccm.

	U_3O_8:	% Ur:
Berechnet:	0,1848	61,49
Gefunden:	0,1842	61,29
„ :	0,1832	60,96
„ :	0,1842	61,29
„ :	0.1854	61,69.

Neue Trennungsmethode des Urans von der Phosphorsäure.

Es ist schon vielfach der Versuch gemacht worden, eine Trennungsmethode des Urans von der Phosphorsäure auszuarbeiten, doch ohne besonderen Erfolg. Es versagen hier die gewichtsanalytischen wie massanalytischen Methoden. Bélohoubek [1]), der die Titrirmethode ausgearbeitet hat, giebt an, dass diese Methode auch zur Trennung von der Phosphorsäure benützt werden könne und schlägt sogar eine indirekte Titrirmethode für Phosphorsäure vor [2]), die darin besteht, dass dieselbe als Uranylphosphat gefällt wird, die Fällung mit Zink und Schwefelsäure reduciert und das Uranosalz mit Permanganat titriert wird.

Diese Methode wurde von Linau [3]) einer Revision unterzogen und als unbrauchbar befunden. Die unter verschiedenen Bedingungen angestellten Versuche ergaben bis zu 20% Differenz mit dem berechneten Werte, sodass von einer quantitativen Trennungsmethode nicht die Rede sein kann. Linau vermutet, dass bei Gegenwart von Uranylsalz die Reduktion sich teilweise auf die Phosphorsäure erstrecke, obwohl bei Abwesenheit von Uranylsalz keine Spur von Reduktion eintrete. Damit sucht er die zu hoch ausgefallenen Resultate zu erklären. Doch erhielt er auch zu niedrige Werte, welche darauf schliessen lassen, dass die Reduktion unregelmässig verlaufe. Letztere Vermutung wird bestätigt durch meine Versuche, nach der ersten angegebenen Methode mit Zink und Salzsäure zu reducieren und mit Oxalsäure zu fällen. Die gefundenen Werte blieben immer weit hinter der Theorie zurück. Vermutlich bildet sich ein nicht ganz unlösliches Salz, welches Uran, Phosphorsäure und Oxalsäure enthält.

Andere Versuche früherer Autoren zielen darauf hin, Uran gewichtsanalytisch von der Phosphorsäure zu trennen. Die

---

1) loc. cit.
2) Zeitschr. f. anal. Chem. 1877. 104.
3) loc. cit.

ältesten Methoden von Werther[1]), Berzelius[2]) und Rose[3]), wonach die Phosphorsäure durch Schmelzen mit Kalium-Natriumtartrat, mit Natriumcarbonat oder mit Cyankalium und Natriumcarbonat gebunden wird, werden von den Autoren selbst als unzulänglich bezeichnet. Reichardt[4]) giebt zur Aufarbeitung der bei der Phosphorsäure-Titration mit Uranylacetat entstandenen Uranrückstände eine Methode an, die darauf beruht, dass durch Behandeln mit Essigsäure und Eisensalzen die Phosphorsäure niedergeschlagen wird. Noch vorteilhafter soll man kohlensaure Salze statt der Essigsäure nehmen. Diese für qualitative Zwecke gut brauchbare Methode erwies sich nach Grandeau[5]) zur quantitativen Trennung ebenfalls als unbrauchbar.

Eine andere Methode von Fresenius und Hintz[6]) beruht auf der Fällbarkeit des Urans mit Ferrocyankalium; doch erweist sich diese dadurch als unzulänglich, dass der feine Niederschlag trotz Anwendung von Natriumchlorid immer teilweise durchs Filter geht.

Linau[7]) schlägt folgende Methoden vor: Wenn man auf die Uranbestimmung verzichtet, lässt sich die Phosphorsäure sehr gut mit Ammoniummolybdat in saurer Lösung bestimmen. Dagegen lässt sich dann das Uran von dem Molybdän kaum quantitativ trennen. Nach einer zweiten Methode fällt er die Phosphorsäure mit Magnesiamixtur und setzt, um das Uran in Lösung zu halten, vorher Alkali- und Ammoniumcarbonat im Ueberschuss zu.

Doch sagt er selbst von dieser Methode, dass „die gefundenen Werte recht unregelmässig ausfallen, sodass man genötigt ist, aus einer grösseren Anzahl Analysen die Mittelwerte zu nehmen“. Da also keine der bisher bekannten

---

[1]) Journ. pr. Chem. 43. 321.
[2]) Schweigg. Journ. 44. 29.
[3]) Handbuch f. anal. Chem.
[4]) Zeitschr. f. anal. Chem. VIII. 116.
[5]) Ann. Chim. (6) 8. 223.
[6]) Journ. anal. Chem. 34. 437.
[7]) loc. cit.

Methoden der Trennung des Urans von der Phosphorsäure zu genügen scheinen, versuchte ich, die neue Fällungsmethode mit Oxalsäure nach voraufgegangener Reduktion mit hydroschwefliger Säure auch bei Gegenwart von Phosphorsäure anzuwenden, und es zeigte sich, dass die Resultate gleich gute waren, und dass die Phosphorsäure keinerlei Einfluss auf die Reduktion und auf die Fällung des Uranooxalates hatte. Natürlich muss die Operation unter den nämlichen Cautelen vorgenommen werden, die bei obiger Methode angegeben sind, denn nur auf diese Weise sind zuverlässige Resultate zu erhalten.

Die Versuche wurden mit derselben Uranylacetatlösung angestellt, wie oben, und 10 ccm einer Phosphorsalzlösung von bekanntem Gehalt zugesetzt.

Folgende Resultate wurden erhalten:

	U_3O_8:	% Ur:
Berechnet:	0,1848	61,49
Gefunden:	0,1840	61,22
„	0,1838	61,16
„	0,1842	61,29
„	0,1844	61,36
„	0,1840	61,22.

Wie vorauszusehen war, bereitete die Bestimmung der Phosphorsäure im Filtrat keine Schwierigkeit. Wegen der im Ueberschuss zugesetzten Oxalsäure konnte sie natürlich nicht mit Magnesiamixtur gefällt werden, sondern mit Ammoniummolybdat. Der Niederschlag wurde mit Ammoniak aufgelöst und mit Magnesiamixtur gefällt. Es waren den Uranlösungen je 10 ccm Phosphorsalzlösung zugesetzt, welche 0,1472 $NH_4NaHPO_4 + 4\,H_2O$ enthielten.

	$Mg_2P_2O_7$:	% P:
Berechnet:	0,1568	29,66
Gefunden:	0,1539	29,12
„	0,1574	29,78.

IV. Neue qualitative Reaktionen.

1) Nachweis von Uranosalz und von Oxalsäure.

Die Fällung von Uranooxalat in salzsaurer Lösung ist nicht nur verwendbar zur quantitativen Bestimmung von Uran, sondern auch zum qualitativen Nachweis von Uranosalz. So empfindlich und einfach die Reaktionen auf Uranylsalze sind, so schwierig war es bisher in vielen Fällen, Uranosalz als solches zu identificieren, besonders wenn es neben Uranylsalz vorliegt. Hier liefert die Fällung mit Oxalsäure ein bequemes und sicheres Erkennungsmittel. Man säuert die zu untersuchende Lösung mit Salzsäure an und versetzt mit Oxalsäure; ein graugrüner, krystallinischer Niederschlag zeigt Uranosalz an.

Umgekehrt lässt sich auch eine Uranosalzlösung als Reagens auf Oxalsäure verwenden, deren Nachweis z. B. in Salzgemischen nicht immer zu den leichtesten gehört. Man bereitet sich zu diesem Zwecke schnell eine Uranosalzlösung, indem man etwas Uranylsalz im Reagensrohr mit Zink und Salzsäure bis zur Grünfärbung erwärmt und vom ungelösten Zink abgiesst. Mit dieser Lösung versetzt man die zu untersuchende Flüssigkeit, wobei wieder derselbe Niederschlag bei Gegenwart von Oxalsäure eintritt, wie oben. Dieser Oxalsäure-Nachweis ist bereits in vielen Fällen mit Erfolg angewendet worden.

2) Nachweis von hydroschwefliger Säure.

Es ist oben bereits ausgeführt worden, dass hydroschweflige Säure sowohl in saurer wie in schwach alkalischer Lösung Uranylsalz reduciert. Beide Reaktionen lassen sich als Erkennungsmittel für hydroschweflige Säure anwenden. Versetzt man eine saure Uranylsalzlösung mit hydroschwefligsaurem Natrium, so tritt augenblicklich Reduktion zu Uranosalz ein, wobei die Flüssigkeit grüne Farbe annimmt. Ein anfangs auftretender Geruch von Schwefelwasserstoff geht bald in den von schwefliger Säure über, wobei bisweilen Schwefelabscheidung erfolgt. Die Grünfärbung der Lösung ist gewöhnlich ein so deutliches Zeichen, dass es keines weiteren Nachweises bedarf. In verdünnten Lösungen, wo man die grüne Farbe nicht mit genügender Deutlichkeit erkennen kann, setzt man Oxalsäure zu: ein grüner Niederschlag zeigt Reduktion zu Uranosalz an, die wieder auf hydroschweflige Säure schliessen lässt. Der Nachweis ist einwandsfrei, da weder schweflige Säure, noch Schwefelwasserstoff, Thiosulfat oder eine andere Schwefelverbindung Uranylsalz in saurer Lösung zu reducieren imstande ist.

Noch deutlicher ist die Reaktion in schwach alkalischer Lösung. Das Endprodukt derselben ist Uranoxydul. Man setzt deshalb dem hydroschwefligsaurem Natrium soviel Alkali zu, dass die in dem Uranylsalz enthaltene Säure abgestumpft wird. Ein kleinerer Ueberschuss von Alkali stört die Reaktion nicht, ein grosser dagegen ruft Fällung von Uranoxyd hervor, bevor die Reduktion stattgefunden hat. Man führt die Reaktion demnach folgendermassen aus: Die Lösung des hydroschwefligsauren Natriums wird mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt. In dieser Lösung ruft nun der geringste Zusatz von Uranylsalz eine dunkelbraune Färbung ohne Fällung oder Trübung hervor. Erwärmt man die Flüssigkeit, so färbt sich dieselbe noch dunkler, und es tritt zum Schluss eine tiefschwarze Fällung von Uranoxydul ein. Diese Reaktion lässt an Deut-

lichkeit und Empfindlichkeit nichts zu wünschen übrig und ist nur der hydroschwefligen Säure eigen. Wie bekannt, liefert ja auch Schwefelammonium eine schmutzigbraune Fällung von Uranylsulfid, die beim Erwärmen in schwarzes Uranoxydul übergeht, aber diese beiden Reaktionen sind gar nicht miteinander zu verwechseln. Denn für die hydroschweflige Säure ist charakteristisch die dunkelbraune Färbung, wobei die Lösung vollständig klar bleibt, während Schwefelammonium augenblicklich die schmutzigbraune Trübung hervorruft.

Zur Kontrolle lässt sich dann der Niederschlag von Uranoxydul in Salzsäure auflösen und mit Oxalsäure als Uranooxalat fällen.

Ich hatte gehofft, die Reduktion des Uranylsalzes zu einer quantitativen Bestimmung der hydroschwefligen Säure ausarbeiten zu können, da über eine solche von Bernthsen[1]) nur Andeutungen gemacht worden sind. Doch es hat sich herausgestellt, dass, wie schon früher angedeutet wurde, die Reduktion einen sehr unregelmässigen Verlauf nimmt, was das Auftreten von Schwefelwasserstoff, Schwefel und schwefliger Säure beweist.

---

[1]) loc. cit.

V. Vorschlag zu einer Atomgewichtsbestimmung des Urans.

An der Einheitlichkeit des Urans sind bereits vor längerer Zeit mehrfach Zweifel ausgesprochen worden. Durch die Entdeckung der radioaktiven Körper haben diese aufs neue Bedeutung gewonnen. Die neuesten Arbeiten[1]) über dieselben haben zu dem Ergebnis geführt, dass sie ihre Aktivität gewöhnlich der Berührung mit Uran verdanken. Becquerell betrachtet die Uranstrahlung als eine Emission materieller Teilchen, bei denen sich ebensowenig ein Gewichtsverlust der Substanz wegen ihrer Kleinheit bemerken lasse, wie etwa bei der Verdunstung von Riechstoffen. Wenn man nun in einer Uranchloridlösung eine Fällung von Baryumsulfat vornimmt, so wird dieses stark aktiv, jenes fast inaktiv, gewinnt aber seine Aktivität wieder. Hierfür giebt er zwei mögliche Erklärungen: Entweder gibt es im Uran einen aktiven und einen inaktiven Teil, und bei der Fällung von Baryumsulfat werden kleine Teilchen induciertes Uran mitgerissen, sodass die Masse des zurückbleibenden Urans an Aktivität verliert; oder das aktive Uran ist ein einheitlicher Körper, der durch Induktion das Baryum aktiviert. Die Wiederkehr seiner Aktivität beruht dann auf molekularer Umlagerung.

---

[1]) Becquerell, Compt. rend. 130. 1584, 131. 137, 133. 977. K. A. Hofmann u. Zerban, Ann. XXXV. 531.

Jedenfalls steht die Frage, ob der Träger der Aktivität eine materielle Substanz ist, oder ob man es mit einer physikalischen Eigenschaft zu thun hat, im Vordergrund des Interesses. Dieses legt den Gedanken nahe, die elementaren Eigenschaften, z. B. das Atomgewicht des Urans einer erneuten, peinlich genauen Revision zu unterziehen. Die bisher ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen dürfen keinen Anspruch auf genügende Genauigkeit machen. Die ältesten Bestimmungen sind schon in der Einleitung erwähnt. Daran schliessen sich die im Jahre 1886 von Zimmermann[1]) veröffentlichten Arbeiten, die ersten Atomgewichtsbestimmungen des Urans, die Wert haben. Er greift dabei auf die Methoden von Ebelmen[2]) und Wertheim[2]) zurück. Im Begriff, die Ueberuransäure, UrO_4, zu einer dritten Bestimmung zu verwerten, starb er.

Von neueren Arbeiten seien die von Aloy[3]) erwähnt, welcher Uranylnitrat benutzt, um einerseits Stickstoff zu bestimmen, andererseits Uranoxyd, eine Methode, die zwar den Vorzug hat, dass der Wassergehalt keine Rolle spielt, doch schwanken seine Resultate zwischen 239,3 und 239,6. Augenblicklich sind Theodore William Richards und Benjamin Shores Merigold mit einer neuen Bestimmung beschäftigt, deren Resultate erst zum Teil veröffentlicht sind.[4]) Sie benutzen ein Uranyljodat, welches Ditte beschrieben hat.

Alle diese Bestimmungen gehen von Uranylsalzen aus, welche wegen ihrer Löslichkeit in Wasser schwer von Beimengungen zu reinigen und deshalb unzweckmässig sind. Dem gegenüber möchte ich ein Uranosalz, nämlich das im zweiten Kapitel beschriebene orthouranooxalsaure Baryum vorschlagen, welches vor den Uranylsalzen verschiedene Vorzüge hat. Das Salz ist sehr leicht zu erhalten und kann wegen seiner Unlös-

[1]) Ann. 232. 299.
[2]) loc. cit.
[3]) Compt. rend. 132. 551.
[4]) Chem. News. 85. 177 und 85. 186.

lichkeit in Wasser und seiner mikrokrystallinischen Beschaffenheit sehr rein gewonnen werden. Ferner kann hier zum Vergleiche das relativ hohe Atomgewicht des Baryums herangezogen werden, von welchem ausserdem eine genaue Bestimmung vorliegt. Dieselbe hat William Richards[1]) in einer zweijährigen, äusserst sorgfältigen Arbeit auf Grundlage des wiederum von Stas genau bestimmten Atomgewichtes des Silbers ausgeführt. Sein Resultat war: Ba = 137, 434, auf Sauerstoff = 16 bezogen.

Mir selbst war es unmöglich, die Atomgewichtsbestimmung auszuführen, da eine wirklich genaue Bestimmung sehr viel Zeit in Anspruch nimmt und in einem allgemeinen Arbeitssaal kaum auszuführen ist.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 6. 89.